



Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et
de La Recherche Scientifique
Université de Ghardaia



Incubateur Université de Ghardaïa

Faculté des sciences et techniques
Département génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER en génie chimique dans le cadre de la résolution
Ministérielle 1275

Mémoire de fin d'études startup/brevet

**Synthèse, caractérisation et application des nanoparticules
d'oxyde métallique (application agricole).**

Matériaux stimulateurs de croissance végétale par nanotechnologie

Préparé par les étudiants :

Laib Marwa

Gagi Abdelkrim

Encadreur:

Dr. Khane yasmina

Dr. Hafsi Zolaikha

Soutenu publiquement le :

Devant le jury :

M ^r . LAKHDARI Abdelhakim	DOC	Univ. Ghardaïa	Président
M ^r . BENARIMA zine elabidine	DOC	Univ. Ghardaïa	Examinateur
M ^{me} . KHANE Yasmina	DOC	Univ. Ghardaïa	Encadrant
M ^{me} . HAFSI Zolaikha	DOC	Univ. Ghardaïa	Co-Encadrante

Année universitaire : 2022/2023

Résumé

Le sodium alginate, un biopolymère naturel, a été étudié dans cette étude pour l'encapsulation de composés nutritifs soutenus par des nanoparticules d'oxyde de zinc antimicrobiennes et antioxydantes. L'objectif était de développer des formulations de biofertilisants à libération lente efficaces et de minimiser les coûts de production. La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc a été réalisée en utilisant un extrait de feuille de *Calotropis* et du sel d'acétate de zinc en présence de NaOH. La confirmation des nanocomposites d'alginate a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD) et de la microscopie électronique à balayage (SEM). Ces perles d'alginate composites présentaient une forme sphérique, et leur d'encapsulation était proche de 100%. Les effets des nanoparticules d'oxyde de zinc biogéniques (ZnO) sur la croissance et le développement des plantes de coton et de compost ont été étudiés. Une libération régulière et constante des nutriments à partir des perles a été observée pendant une heure. Une promotion réussie de la croissance des lentilles a également été obtenue en utilisant les perles d'encapsulation de nutriments pendant une période de trois semaines. La faisabilité de cette technique d'encapsulation améliorée est principalement attribuée aux avantages combinés des nanoparticules de ZnO et de leurs propriétés chimiques, qui permettent un mélange facile avec l'alginate sans interférer dans la formation des perles de gel d'alginate par réticulation avec des ions Ca^{2+} .

Mots-clés : biosynthèse, perles d'alginate, ZnO, encapsulation, croissance des plantes.

Abstract

The principal objective of our study is to manufacture membrane containing derivative cellulose. In the first part, cellulose CTA Triacétate was obtained by a chemical modification of natural cotton from the area of Ghardaia via a reaction of esterification by using acetic anhydride like acetylating agent. The synthesized CTA was introduced in manufacture of the membranes is alone or mixes some with another biopolymère such as chitosane by a process of phase reversed. The synthesized CTA was characterized by FTIR, ^1H -RMN and ^{13}C -RMN and the membranes were characterized by MEB and EDX. The results obtained was confirmed the structure of formed CTA and lead us to conclude that the membrane of pure CTA is suitable for microfiltration because with small sizes of pore but unsuitable for microfiltration but the morphology of the membranes of chitosane and chitosanr/CTA mixture indicate that the two membranes with a smooth surface and very small pores has surface, is adapted for nanofiltration. Therefore, the addition of the polymer blend CTA with chitosane largely modified the surface of membrane. The results are very promising, to test in the polluted field of water treatment.

Key words: Cotton, CTA, Acetylation, spectroscopy characterization, chitosane, phase reversed, membrane.

المخلص: تمت دراسة الألبينات الصوديوم، وهو بوليمر طبيعي، في هذه الدراسة لتغليف المركبات الغذائية المدعمة بجسيمات أكسيد الزنك النانوية المضادة للميكروبات والمضادة للأكسدة. كان الهدف من ذلك هو تطوير تركيبات بيو سمد بطيئة الإطلاق فعالة وتقليل تكاليف الإنتاج. تمت عملية تخضير تركيبات أكسيد الزنك النانوية باستخدام مستخلص أوراق الكالوتروبسيس وملح أسيتات الزنك بوجود NaOH. تم التأكد من التركيبات النانوية للألبينات باستخدام تقنيات XRD و SEM. تظهر حبيبات الألبينات المركبة هذه شكلاً كروياً وكانت تغليفها تقارب 100%. تمت دراسة تأثير جسيمات أكسيد الزنك الحيوية (ZnO) على نمو وتطور النباتات في التربة و القطن. لوحظ تحرر مستمر وثابت للعناصر الغذائية من الحبيبات لمدة ساعة واحدة. تم تحقيق تعزيز نجاح نمو العدس باستخدام حبيبات المغلفة للعناصر الغذائية لمدة ثلاثة أسابيع. يُعزى الجدوى العملية لهذه التقنية المحسنة للتغليف بشكل رئيسي إلى الفوائد المزدوجة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية وخواصها الكيميائية، مما يمكن من الخلط السهل مع الألبينات دون التداخل في تكوين حبيبات الجيل الألبينات من خلال عملية الترابط المتشابك بوجود أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}).

الكلمات المفتاحية: تخصيب الحيوي، حبيبات الألبينات، أكسيد الزنك، التغليف، نمو.

Remerciement

Tout d'abord Je remercie le dieu qui m'a guidé tout au long de mes études et m'a permis d'arrivé à ce niveau.

Au **Dr. Yasmina Khane**, ma directrice de mémoire, Maitre de conférences classe B à l'Université de Ghardaïa, vous remercie pour votre encadrement et vos conseils dans ce projet de recherche, pour votre aide, votre aide continue, vos commentaires, vos suggestions et vos encouragements pour améliorer la qualité de ce rapport possible. Merci de faire confiance à mes recherches.

Mes sincères remerciements vont à **Dr. Touiti Farid et Hafsi Zolikha** Maitre de conférences classe B à l'Université de Ghardaïa, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier profondément les ingénieurs au Laboratoire pédagogique de génie de procédés à l'Université de Ghardaia pour son aide technique, vous avez toujours été de bons conseils et je vous remercie pour votre sympathie et votre disponibilité.

Enfin, Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance, de près ou de loin à toute personne qui m'a assisté et encouragé pour finaliser cette mémoire de Master, J'exprime toute mon amitié à mes ami(e)s et mes collègues pour leur sympathie et encouragements au cours de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail, qui est l'aboutissement de toutes les années d'études, qui ne se sont pas terminées sans votre amour et vos encouragements :

Je remercie Dieu Tout-Puissant de je avoir donné le courage, la patience et la volonté de faire ce travail.

Je dédie mon diplôme à mon père et ma mère, que Dieu les protège et les garde comme un atout et une couronne sur ma tête. Ils ont attendu des années pour voir leur fille ce qu'ils rêvent de voir en moi. Ce travail est votre fruit et les sacrifices vous avez fait pour mon éducation et ma formation.

Je dédie ma graduation à tous mes frères Safaa, Iman, Sarah, Ibrahim et ses enfants, Abdel Raouf, Iman et ses enfants, la famille meskine de ma mère, mon amie et soeur Asia Shannamis, et à tous mes proches

- MARWA -

Dédicace

Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté de faire ce travail.

Je dédie cet acte humble, en particulier à mes parents qui m'en aident et encouragent. Pour ma Mère qui représente ma vie, Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

Pour mon père qui m'a soutenu dans toute ma carrière scolaire,

Ce travail est le fruit de leur sacrifice qui m'en a consenti pour mon éducation et ma formation.

Merci de votre patience à nous accompagner toutes ces années. À mes sœurs : Sihem, Ferdous et khadidja et toute la famille pour leur présence et leurs encouragements. À tous mes amis qui me connaissent de près ou de loin.

Et à ceux qui je suis chers et à ceux qui m'en aident dans l'accomplissement de ce travail

[Abdelkrim]

Liste de Tableaux

Chapitre I : Génialité sur les nanomatériaux

Tableaux	page
Chapitre I	
Tableaux I.1: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO	16
Tableaux I.2: Applications de l'oxyde de zinc ZnO en fonction des secteurs d'activité	19
Tableaux I.3: Principales applications d'alginate	24
Chapitre II	
Tableaux II.1: Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés	30
Tableaux II.2: Classification de La plante de Lepidium sativum	32
Tableaux II.3: Composition et Domaines d'applications de Urea	37
Tableaux II.4: Les compositions de solutions nutriment	39
Chapitre III	
Tableaux III.1 :Les résultats de diffusion dynamique de la lumière (DLS et potentiel zêta)	52

Chapitre I :	
Figure I. 1 :Echelle nanoscopique dans le nano-monde.	5
Figure I.2 : Classification des nano-objets : (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D et (d) 0D	6
Figure I.3: Observation par Microscopie Electronique à Balayage de nanoparticules d'or	7
Figure I.4: Image MEB de nanotubes d'or qui ont été brisés par son cation pour montre leurs sections transversales. Les nanotubes d'or ont été préparés en réagissant des nano fils d'argent avec une solution aqueuse H ₂ AuCl ₄	7
Figure I.5:Les différentes catégories des nanomatériaux.	8
Figure I.6 : Matériaux composites.	9
Figure I.7:Classification des nanocomposites: les nanocomposites non à base de polymère et les nanocomposites à base de polymère.	10
Figure I.8:Les trois principales méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in-situ	11
Figure I.9: Schéma-de-l'élaboration-des-nanocomposites-par-polymerisation-In-Situ-	11
Figure I.10 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	13
Figure I.11 -Différentes structures du ZnO-	15
Figure I.12: Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc	15
Figure I.13 : Structure de bandes du ZnO	17
Figure I.14: Formule structurelle de l'alginate de sodium et de l'acide alginique.	22
Chapitre II :	
Figure II.1: Organigramme descriptif de la méthodologie de travail.	29
Figure II.2 : Le plant Lepidium sativum	32
Figure II.3 : Géographie de la zone de prélèvement des feuilles du citron (googlemap, 2023)	33
Figure II.4: photo mobile de le grian avant et après lavage	34
Figure II.5; Préparation de l'extrait de plant Lepidium sativum	34
Figure II.6: les étapes des Préparations de nanoparticule ZnO	35
Figure II.7: Synthèses de nanoparticules d'oxyde d'acétate de zinc dihydrate par méthode biologieé.	36

Figure II.8: Photo d'engrais à base d'urée pour les plantes.	37
Figure II.9: étapes Préparation des solution nutriment	38
Figure II. 10: préparation des billes nutriment.	40
Figure II.11: étapes préparation des billes d'alginate de sodium .	41
Figure II .12: photo mobiiles bille de alginate , (B)les billes ZnO +alginate, (C les bille alginate +urea)	42
Figure II.13: Appareille Zeta Sizer (ZS 90, États-Unis).	46
Figure II.14: Illustration de la loi de Bragg	47
Figure II.15 : Diffractomètre «Bruker D2»	48
Figure II.16: Appareille de MEB couplé à l'EDX «SU3500».	49
Figure II.16: Appareille -Vis type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C)	51
Chapitre III	
Figure III.8 : (a) Distribution de taille des particules des nanoparticules de ZnO synthétisées ; (b) Analyse du potentiel zêta.	52
Figure III.2 : Analyse des nanoparticules oxyde zinc synthétisées avec de l'extrait par DRX.	53
figure III.3: Analyse de DRX les Billes Alginate /ZnO	54
figure III.4: de DRX les Billes Alginate /ZnO/ engrais	54
Figure III.5: Images MEB des nanoparticules ZnO	55
Figure III.6: Images MEB des nanoparticules ZnO+alginat	56
Figure III.7: Images MEB des nanoparticules ZnO+alginat+ pesticide	56
Figure III.8: Profil de libération de l'engrais urée au cours de temps au pH=7.4 (T =30°C, 500 r.p.m)	57
Figure III.9: photo mobiiles culture de granulés dans les graines de lentilles	61

Liste des abréviations

Abs	Absorbance
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Spectroscopie dispersive de Rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
NC	Nanocomposites
Nm	Nanomètre
Um	Micromètre
N	Nombre d'Avogadro
NH₄OH	Hydroxyde d'ammoniac
NPs	Nanoparticules
pH	Potentiel d'Hydrogène
SA	Surface spécifique
UV - vis	Ultraviolet visible spectromètre
UV	Ultraviolet visible
P_{exp}	Masse volumique expérimentale
U_g	mobilité électrophorétique
(°)	Degré
%	Pourcentage
E	constante diélectrique
Z	potentiel zêta
f(Ka)	fonction de Henry
ZnO NPs	Nanoparticules d'oxyde de Zinc

Table des matières

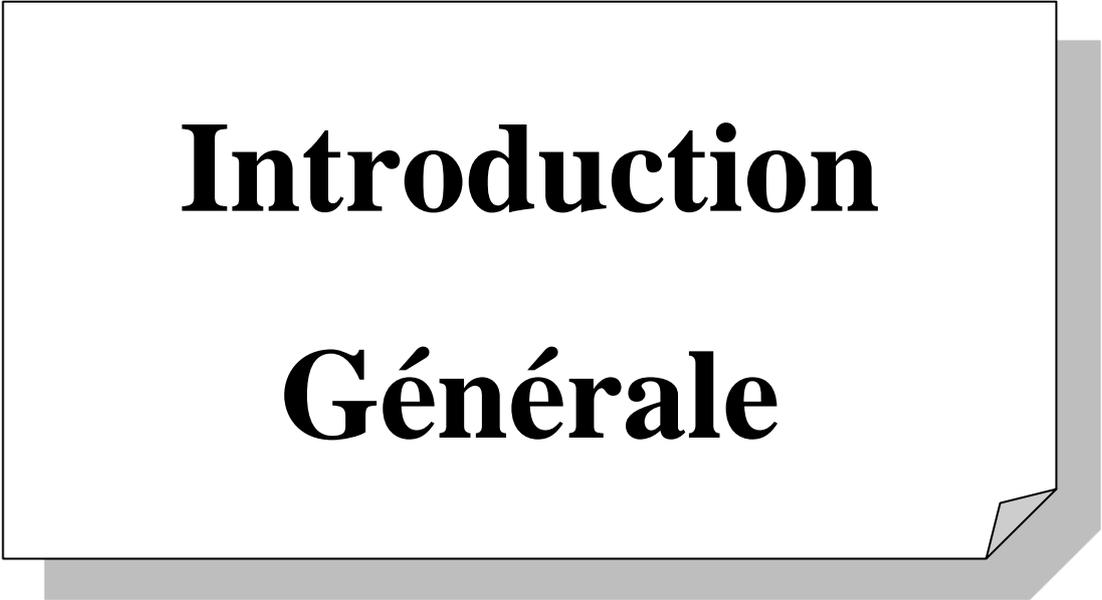
Sommaire	Page
Dédicace	
Remerciements	
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction général	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUES	
I.1. Génialité sur les nanomatériaux	
I .1.1. Définitions	5
I .1.1.1. Nano monde	5
I .1.1.2. Les nanotechnologies	5
I .1.2. Les nanomatériaux	5
I .1.2.1. Définition	5
I .1.2.2. Les familles de nanomatériaux.....	6
a- Les nano-objets	6
✓ Les nanoparticule ou particule ultra-fine (PUE).....	7
✓ Les nanofibre, nanotube, nanofilaments ou nanobatonnets	7
✓ Les nanofilms, les nanocouches et les nanorevetments	8
b-Matériaux nanostructurés	8
I .1.3. Généralités Nanocomposites	8
I. 1.3.1.Définition.....	8

I.1.3.2. Classification des nanocomposites	9
a- Nanocomposites non à base de polymère	9
b- Nanocomposites à base de polymère	9
I.1.3.3. Méthodes de synthèse des nanocomposites à matrice polymère.....	10
a- La polymérisation in-situ	11
b- Le mélange en solution (aqueuse ou solvant)	12
c- Le mélange avec le polymère à l'état fondu	12
I.2. Généralité sur les Nanoparticules	12
I.2.1 Définition.....	12
I.2.2. Les oxydes métalliques	13
I.2.2.1. Les oxydes métalliques simples et complexes	14
I.2.2.2. Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)	14
I.2.2.3. Propriétés Nanoparticules de ZnO.....	14
a-Propriétés cristallines.....	14
✓ Structure cristalline	14
✓ Structure wurtzite.....	15
✓ Paramètres de maille	16
b-Propriétés optiques de ZnO	16
c- Structure électronique de bande.....	16
I.2.2.4. Techniques de synthèse des nanoparticules de ZnO	17
- Méthodes physiques	17
- Les méthodes chimiques.....	18
- La méthode sol-gel	18
- Méthodes biologiques.....	18
I.2.2.5. Applications de l'oxyde de zinc	19
I.2.2.6. Application dans le domaine agriculture.....	20
I.3. Généralité sur les polymères	20
1.3.1 Définition	21
1.3.2. Type de polymère	21

1.3.2.1. Naturel	21
1.3.2.2 Synthétique	21
1.3.3 Méthode de synthèse de polymère	21
1.3.3.1. Polycondensation	21
1.3.3.2. Polyaddition	21
I.3.4. Alginate	22
I.3.4.1. Sodium Alginate	22
I.3.4.2 Structure d'Alginate	22
I.3.4.3 Source d'Alginate	23
I.3.4.4 Propriétés physico-chimiques d'Alginate	23
- Poids moléculaire	23
- Gélification	23
- Viscosité	23
- Stabilité.....	23
- Rapport M/G.....	24
- Solubilité.....	24
I.3.4.5 Application d'Alginate	24
I.4 Encapsulation	25
I.4.1 Procède d'encapsulation	25
I.4.2 Intérêt de l'encapsulation	25
I.4.3 Encapsulation alginate/calcium par extrusion (dite de goutte à goutte)	26
I.4.4 Préparation des billes d'alginate	26
I.4.4.1 Synthèse par extrusion	26
I.4.4.2 Gélification des aérosols	26
I.4.4.3 Synthèse en microémulsion	26
CHAPITRE II : PARTIE PRATIQUE	
II.1. Introduction	28
II.2. Objectif du travail	28

II.3. Matériel utilisé	30
II.3.1. Matériels et produits chimiques	30
II.3.2. Matériel végétal	31
II.3.2.1. Présentation des plantes	31
II.3.2.1.1 Plante de de Lepidium sativum	31
a-Propriétés chimiques Lepidium sativum	32
b-Utilisation Lepidium sativum	33
II.4. Récolte du Matériel végétale	33
II.5. Préparation de l'extrait de Lepidium sativum	33
II.5.1. Lavage	33
II.5.2. Séchage	33
II.5.3. Le broyage	33
II.6. Biosynthèse des nanoparticules de ZnO	34
II.7 Application pour fabriquer les billes pour les plantes	36
II.7 .1 Présentation de produit agricultur	36
II.7 .1 .1 UREA	36
II.7.1.2 Milieu nutritif aux plantes	37
II.8. Préparation des billes d'alginate de sodium	41
-La préparation des billes d'alginate encapsulées.....	41
II.9. Etude cinétique de la libération des principes actifs	42
a-composition du milieu d'étude	43
b-Condition de mesures	43
II.9.1. Analyse des principes actifs I par spectroscopie UV visible	43
II.9.2. Étude de Libération des principes actifs à partir des billes	43
II.10. Test de croissance de plante	43
II.11. Caractérisation des nanoparticules de ZnO et les billes	44
II .11.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta)	44
✓ Principe	44

✓ Mode opératoire	45
✓ L'appareil	45
II .11. 2. Diffraction des rayons X (DRX) :	46
Principe	46
L' appareil	47
II .11.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	48
✓ Principe	48
✓ L'appareil	49
II .11.4. Spectrophotométrie UV-Visible	50
✓ principe	50
✓ L'appareil	50
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.	
III.1. Introduction	52
III.2. Les caractérisations des nanoparticules d'oxyde de Zinc.....	52
III.2.1 Analyse de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et du potentiel zêta	52
III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	53
III.2.2.1 carctirésation de nanoparticule ZnO.....	53
III.2.2.2 carctirésation de DRX les Billes Alginate /ZnO	53
III.2.2.3 caractérisations de DRX les Billes Alginate /ZnO/ engrais	54
III.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB, SEM	55
III.2.3.1. Microscope électronique à balayage de ZnO	54
III.2.3.2. Microscope électronique à balayage de ZnO+alginate	55
III.2.3.3. Microscope électronique à balayage de ZnO+alginate+ engrais.....	56
III.2.4. Libération de l'engrais Uree à partir les billes alginate.....	56
III.3.2 Évaluation des effets des billes sur la croissance des grains des lentilles	58
Conclusion générale.....	63
Références bibliographiques.....	65



Introduction

Générale

Introduction générale

Au cours des dernières années, l'utilisation de nanoparticules métalliques a suscité un intérêt croissant en raison de leurs applications diverses dans les domaines de la médecine, de la biologie, de la physique, de la chimie et des sciences des matériaux [01]. Parmi les nanomatériaux, la majorité des recherches se sont principalement concentrées sur les nanoparticules car elles peuvent être facilement préparées et manipulées. Les méthodes physiques et chimiques sont traditionnellement utilisées pour la synthèse des nanoparticules ; cependant, en raison de plusieurs limitations de ces méthodes, telles que l'utilisation de composés toxiques, l'exigence de températures et de pressions très élevées, les coûts élevés et la consommation de temps, l'attention de la recherche s'est récemment portée vers le développement de protocoles de synthèse propres et respectueux de l'environnement[02].

Il a été démontré que de nombreux systèmes biologiques, notamment les plantes supérieures, les algues, les diatomées, les bactéries, les levures, les champignons et les cellules humaines, peuvent transformer les ions métalliques inorganiques en nanoparticules métalliques grâce aux capacités réductrices des protéines et des métabolites présents dans ces organismes. Il est donc important de noter que la production de nanoparticules à l'aide de plantes présente des avantages importants par rapport à d'autres systèmes biologiques, car les plantes sont facilement disponibles et le processus de synthèse biogénique est économique. Le composé biologique actif présent dans les parties des plantes, comme l'enzyme elle-même, agit en tant qu'agent réducteur et protecteur, réduisant ainsi le coût global du processus de synthèse [03]. L'utilisation de nanocomposites polymères en tant que nouveaux matériaux pour la croissance des plantes a émergé comme une alternative prometteuse. La technologie des nanofertilisants est très innovante, mais il existe peu de publications disponibles dans les revues scientifiques. Le remplacement des méthodes traditionnelles d'application des engrais par des nanofertilisants permet de libérer les nutriments dans les plantes de manière progressive et contrôlée, ce qui évite l'eutrophisation et la pollution des ressources en eau [04]

L'agriculture occupe une place cruciale dans l'économie mondiale en tant que principal secteur de production alimentaire. Toutefois, avec la croissance continue de la population mondiale, la demande en denrées alimentaires ne cesse d'augmenter. Cette situation a conduit à une utilisation accrue d'engrais chimiques agricoles au détriment des additifs organiques. Pourtant, il est nécessaire de réformer cette approche.

L'utilisation d'engrais agricoles joue un rôle essentiel dans les processus de développement agricole et, par conséquent, dans la production alimentaire. En effet, l'utilisation d'engrais a un impact considérable sur la productivité agricole. Cependant, il est de plus en plus évident que cette dépendance excessive aux engrais chimiques pose des problèmes environnementaux et sanitaires.

Les engrais chimiques, bien qu'ils puissent accroître la productivité des cultures à court terme, peuvent avoir des effets néfastes sur les sols, l'eau et la biodiversité. Leur utilisation excessive peut entraîner une détérioration de la qualité du sol, l'épuisement des nutriments essentiels et la pollution des eaux souterraines et des cours d'eau. De plus, l'accumulation de résidus chimiques dans les cultures peut présenter des risques pour la santé humaine.

Face à ces défis, il est impératif de réformer nos pratiques agricoles. Il est nécessaire de promouvoir une approche plus durable de l'agriculture qui favorise l'utilisation d'engrais organiques et d'autres méthodes agricoles respectueuses de l'environnement. Les additifs organiques, tels que le compost, les fumiers et les engrais naturels, peuvent fournir les nutriments nécessaires aux plantes tout en préservant la santé des sols et en réduisant la pollution environnementale

Certains pays ne disposent toujours pas d'une approche technique optimale pour améliorer l'efficacité des engrais agricoles. L'utilisation de pesticides et d'engrais chimiques a des effets néfastes sur l'environnement et l'agriculture durable, en plus de porter atteinte à l'économie agricole en termes de coûts. Les prix élevés de ces produits ont contraint les agriculteurs du monde entier à réduire leur utilisation en utilisant des quantités plus importantes de terres cultivables. Par conséquent, il est recommandé d'utiliser des alternatives aux engrais chimiques traditionnels, telles que des substances favorisant la croissance des plantes, renforcées par la technologie des engrais nanoscopiques, qui sont nourrissants et encapsulés. Cela permet de réduire les quantités utilisées et, par conséquent, les coûts de production, tout en augmentant le volume et la qualité des récoltes [05]

L'utilisation de substances favorisant la croissance des plantes dans des billes encapsulées avec des sels minérale nutritifs ou bien des engrais est une alternative efficace aux engrais traditionnels, car elle présente de nombreux avantages, tels que l'utilisation de quantités moindres et une plus longue durée de stockage. Cela permet d'apporter de nombreux bénéfices aux plantes et à l'environnement, tout en soutenant l'économie agricole dans les conditions actuelles.

Pour suivre ce travail, notre mémoire a été divisé en trois grands chapitres :

Le premier chapitre : pour but de présenter d'une étude bibliographique sur l'histoire des nanomatériaux ,des généralités sur les nanomatériaux et les nanoparticules, les principales méthodes de synthèse de nanoparticules en particulier la synthèse par la chimie verte de NPs-ZnO à l'aide des différents modèles biologiques tels que les plantes , ainsi leurs applications , industriel et leurs activités biologiques les propriétés, les caractérisation .

➤ Partie expérimentale cette partie regroupe deux chapitres :

- Le deuxième chapitre : décrit le matériel végétal et les produit utilisé, étude la caractérisation physico-chimique de plante de *Lepidium sativum* , et les bille nutriment de ZnO/alginate sodaum / nutriment, D'autre part, nous avons extrait les composantes photochimiques de plante et réalisé une méthode biologiques pour obtenir des nanoparticules de ZnO de tailles et de cristallinité contrôlées. et en étudiant ses caractérisation(SEM ,DRX ,EDX ,Zita -DLS),

Enfin, nous concluons sur les principaux résultats significatifs marquants au cours de ce travail de mémoire et nous proposons des perspectives mises en relief afin de résumer l'originalité et l'intérêt du travail effectué.

CHAPITRE I :

RECHERCHE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Génialité sur les nanomatériaux :

I.1.1. Définitions :

I.1.1.1. Nano monde :

L'origine du préfixe nano est « Nanos » qui est un préfixe grec, C'est après la découverte de cet "univers infiniment petit" que la recherche en nanosciences et nanotechnologies a émergé U nanomètre équivalent à un milliardième de mètre ,Exemple : on écrit : $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$ [6].

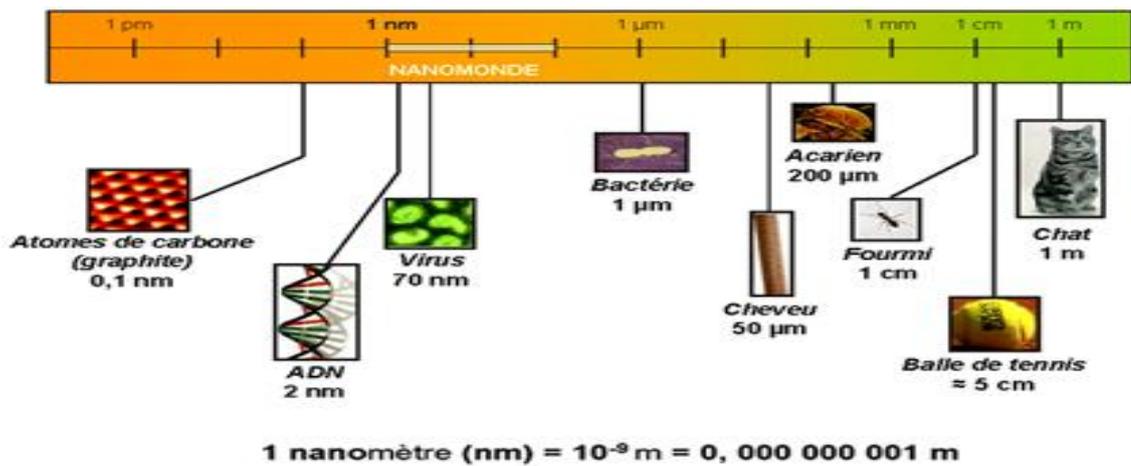


Figure I. 1 :Echelle nanoscopique dans le nano-monde .

I.1.1.2.Les nanotechnologies :

Le domaine des nanotechnologies est défini comme le domaine pluridisciplinaire ,impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et des systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques comprises approximativement entre 1 et 100 nanomètres .

Cependant, une telle théorie en est encore à ses balbutiements, et les nanotechniciens sont tout aussi susceptibles d'y contribuer que les nanoscientifiques[07].

I.1.2.Les nanomatériaux :

I.1.2.1. Définition

Les matériaux nanométriques sont regroupés sous le terme « nanomatériaux », Ces nanomatériaux constituent un domaine de recherche et de développement, car ils sont

naturellement présents dans l'environnement, impliquant l'utilisation de procédés permettant de structurer le matériau en au moins une nouvelle forme atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles distinctes de 1 à 100 nanomètres (nm). On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière par rapport à la même matière, dus à la prépondérance des lois de la physique quantique déjà existantes à cette échelle.

De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques émergent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Ainsi, on peut considérer l'avènement des nanotechnologies comme un tournant magique dans l'industrie du développement du 21^e siècle.

- Classement et applications des nanomatériaux Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation [08]:
 - **Matériaux de dimension 0**: matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
 - **Matériaux de dimension 1**: matériaux sous forme de nanofibres ou de nanotubes.
 - **Matériaux de dimension 2**: matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
 - **Matériaux de dimension 3**: matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

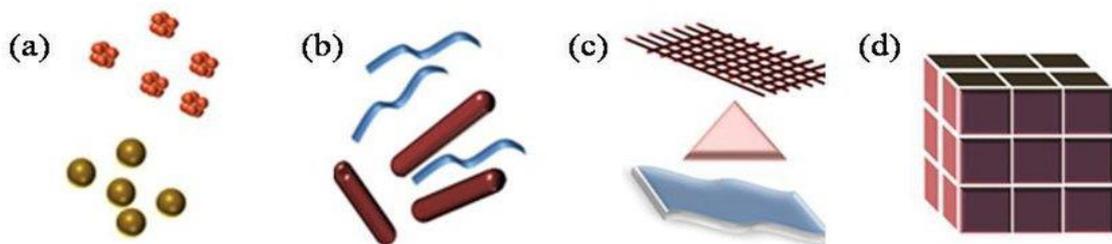


Figure I.2 : Classification des nano-objets : (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D et (d) 0D [09].

I .1.2.2. les familles de nanomatériaux:

a- Les nano-objets:

Les nano-objets, qui sont des « matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique ». Parmi les nano-objets, trois catégories sont discernées

Les nanoparticules ou particules ultra-fine (PUF): est une particule microscopique dont la taille est mesurée en nanomètres (nm). Qui désignent les nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, etc....

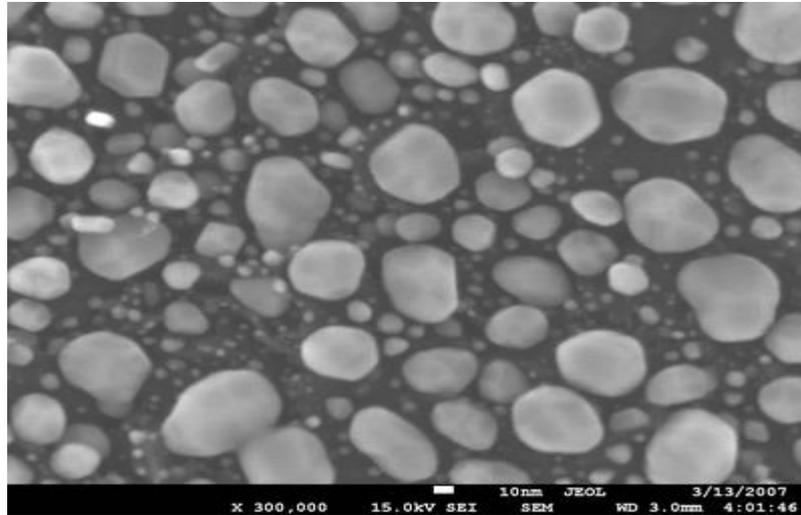


Figure I.3: Observation par Microscopie Electronique à Balayage de nanoparticules d'or [10]

Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets : qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). [11]

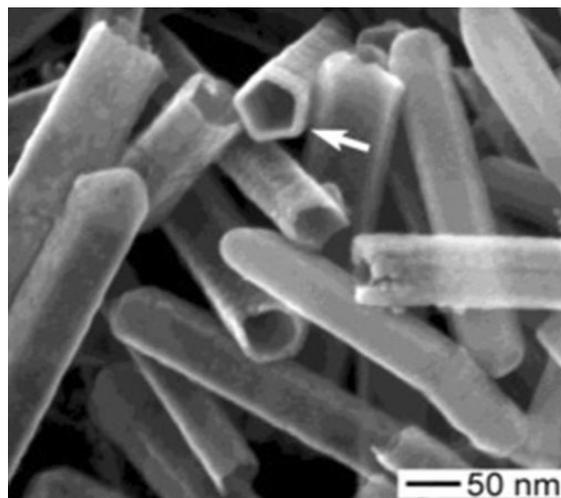


Figure I.4: Image MEB de nanotubes d'or qui ont été brisés par son cation pour montre leurs sections transversales. Les nanotubes d'or ont été préparés en réagissant des nano fils d'argent avec une solution aqueuse H_{Au}Cl₄ [12]

les nanofilms, les nanocouches et les nanorevêtements: dont deux des dimensions sont supérieures à 100 nm[12]. (C'est un revêtement composé de nanomatériaux. Il peut être constitué d'une seule nanocouche ou de plusieurs nanocouches [10].

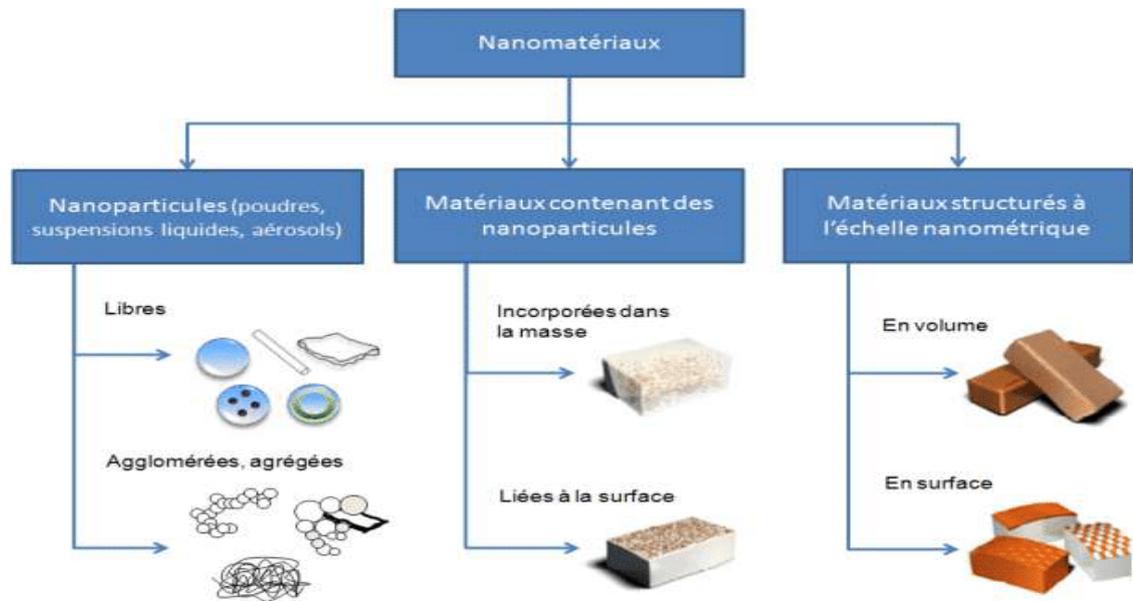


Figure I.5: Les différentes catégories des nanomatériaux.[13]

b-Matériaux nanostructurés :

Matériaux de toutes dimensions supérieures à 100 nanomètres de dimension 3 (3D).

Un matériau nanostructure comporte des nanoparticules dans sa structure, superficiellement (traitement de surface) ou dans tout son volume c.-à-d. qui a une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Il est possible de distinguer plusieurs familles [14].

I .1.3. Généralités Nanocomposites

I .1.3.1. Définition:

Nano-composite (NC) est un matériau composite, une classe de nanomatériaux dans laquelle une ou plusieurs phases de dimension nanométrique 10^{-9} m (charge), toutes les dimensions sont au-delà de l'échelle nanométrique [15].sont noyées dans un matériau céramique, métallique ou polymère (matrice) [16]. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques...ect

Phases des nanocomposites : Les matériaux composites sont constitués principalement:

- D'une matrice à laquelle sont ajoutés, dans certains composites, des charges.
- D'un renfort.
- D'une interface.

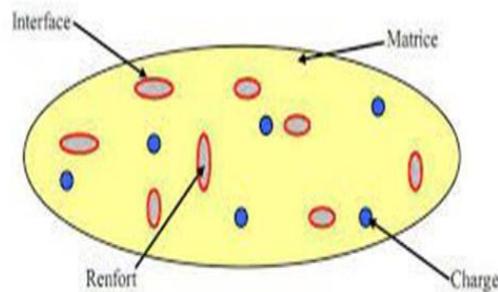


Figure I.6 : Matériaux composites. [17]

Les nanocomposites peuvent être classés selon le type de matrice[17] :

- Les composites à matrice organique.
- Les composites à matrice polymère (polyamide, polyester, polystyrène, etc.).
- Les composites à matrice métallique ; les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures ou nitrures.
- Les composites à matrice céramique pour les hautes températures .[17]

I .1.3.2. Classification des nanocomposites:

Les nanocomposites peuvent être classés en deux catégories : les nanocomposites non à base de polymère et les nanocomposites à base de polymère. [18-19]

a. Nanocomposites non à base de polymère :

Les nanocomposites non à base de polymère sont des composites avec une matrice inorganique et une charge inorganique d'au moins une dimension nanométrique.

b-Nanocomposites à base de polymère :

les nanocomposites à base de polymère sont des composites avec une matrice polymère et une charge d'au moins une dimension inférieure à 100.

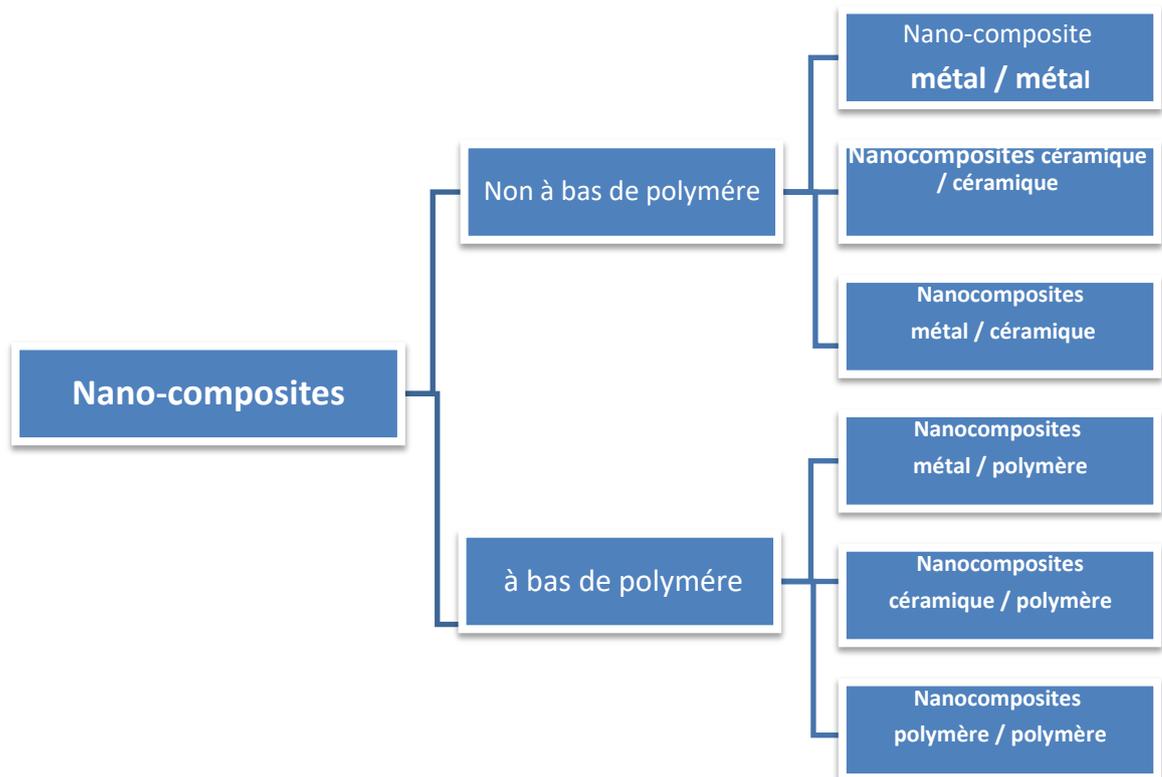


Figure I.7:Classification des nanocomposites: les nanocomposites non à base de polymère et les nanocomposites à base de polymère.

I .1.3.3. Méthodes de synthèse des nanocomposites à matrice polymère:

Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent toute fois par le type de phase organique [20] et par le traitement à effectuer ensuite :

Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. la polymérisation in-situ, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu [21] .

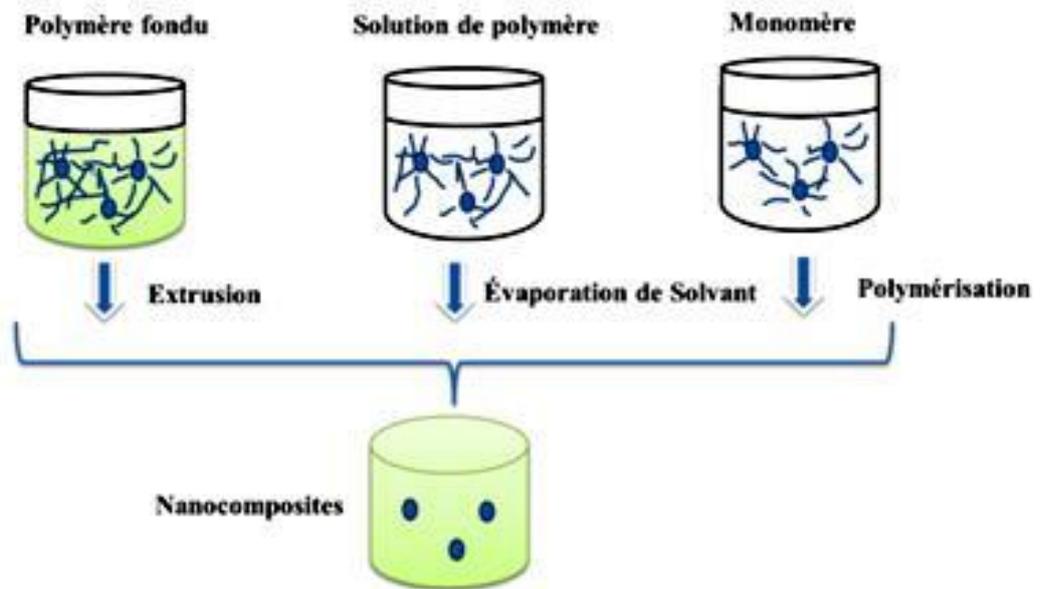


Figure I.8: Les trois principales méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in-situ [22].

a-La polymérisation in-situ:

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères puis à effectuer une polymérisation classique afin d'obtenir des nanocomposites. Les premiers travaux datent de 1965 [23].

La polymérisation *in-situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 (PA6) [24].

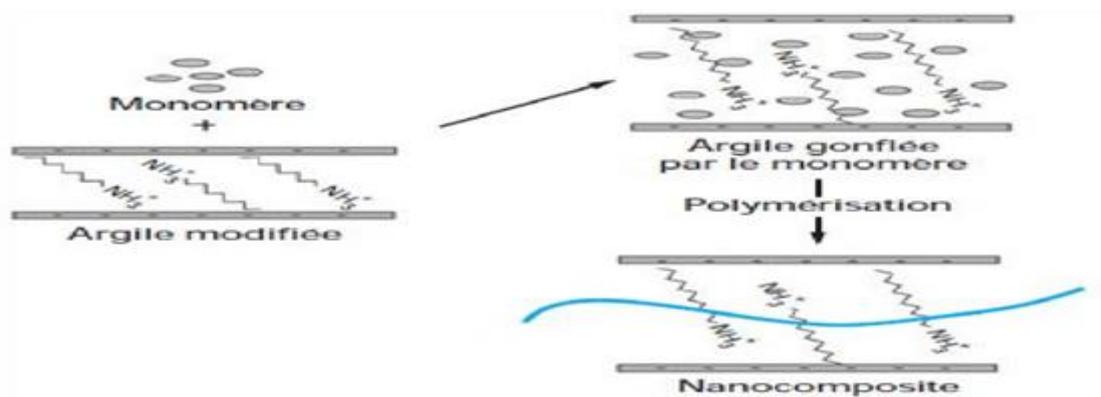


Figure I.9: Schéma de l'élaboration des nanocomposites par polymérisation In-Situ [25]

b- Le mélange en solution (aqueuse ou solvant):

Cette méthode est particulièrement adaptée à la synthèse de nanocomposites en petites quantités. Elle implique le mélange de nanoparticules et de polymère dans une phase liquide, puis la formation du nanocomposite par évaporation du solvant. Cette méthode repose sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de nanocharge sont enflées.

Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation du solvant. Cette méthode d'élaboration est principalement utilisée pour la fabrication de films.

a- Le mélange avec le polymère à l'état fondu:

Cette méthode s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu a cette fois une haute viscosité, à l'état fondu. La dispersion des particules est améliorée si elles sont fonctionnalisées par des molécules organiques dont la nature chimique est compatible avec celle du polymère. Dans ces conditions, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des nanoparticules est bonne, ainsi, le mouvement des chaînes polymères est suffisant pour former un nanocomposite, et produire ainsi des organo-argiles afin d'obtenir une dispersion homogène dans la matrice [26].

I .2. Généralité sur les Nanoparticules:**I.2.1 Définition:**

Les nanoparticules (NPs) sont définies comme une classe importante de solides dont la taille moyenne varie de 1 à 100 nm. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constitue se trouve en surface. Les nanoparticules présentent donc des surfaces d'échanges (surface spécifique) très importantes, de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de particule [27].

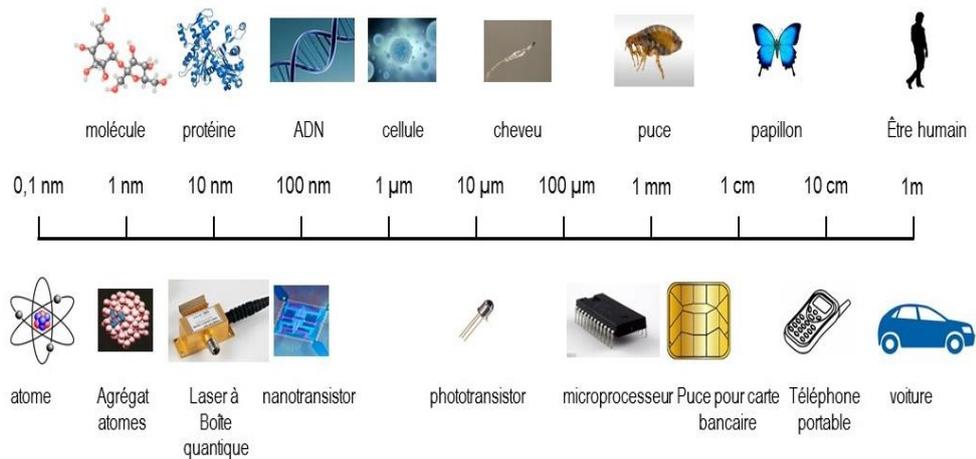


Figure I.10 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [28]

I.2.2. Les oxydes métalliques :

Un oxyde est défini comme un composé chimique formé à partir d'oxygène avec un autre élément chimique. La plupart des minéraux connus sur terre sont en fait des oxydes car de nombreux oxydes de minéraux de dimensions nanométriques ont été créés, mais la plupart d'entre eux très commun dans l'univers, parce qu'ils sont produits à grande échelle, peuvent être de la silice, de l'oxyde de titane et oxyde de zinc, D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles.



Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par-électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes.

I.2.2.1. Les oxydes métalliques simples et complexes :

Les oxydes métalliques sont considérés comme l'un des composés naturels les plus stables. en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$),

ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles [29]. par exemple :

- Les oxydes métalliques simples : sont constitués par un métal comme : TiO_2 , Cu_2O .

-Les oxydes métalliques complexes ou mixtes : sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO_3 , CaTiO_3 , Mg_2SiO_4 ,... [30].

I.2.2.2. Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) :

-L'oxyde de zinc est un oxyde métallique composé de zinc et d'oxygène. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, C'est le quatrième minéral le plus utilisé au monde après le Fer, aluminium et cuivre. presque insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicales [31].

-L'oxyde de zinc est principalement produit par trois procédés distincts : Le zinc métal est directement oxydé, ou le minerai est réduit en zinc métal suivie d'une réoxydation contrôlée, ou dans une bien moindre mesure.

-L'oxyde de zinc est l'objectif de notre étude, et pour cela, nous discuterons en détail chacune de ses propriétés, les méthodes de sa synthèse et ses applications plus tard.

I.2.2.3. Propriétés de nanoparticule de ZnO:

a- Propriétés cristallines :

Structure cristalline:

La structure de nanoparticule de ZnO est la plus riche de tous autres matériaux. Il existe un fort moment dipolaire qui minimise leur énergie. La croissance anisotrope selon l'axe C donne des structures comme l'hélice ou les piliers. est un semi-conducteur du groupe II-VI [32] .

L'oxyde de Zinc cristallise dans trois phases cristallographiques différentes : la phase B1 (rocksalt), la phase B3 (Blende) ,La phase B4(wurzite) ces structures sont représentées sur la (Figure I.11).

- ✓ **La structure Rock–Salt (B1):** représentée sous de très hautes pressions. Il est obtenu lorsque la structure Würtzite est sous pression hydrostatique (10-15 GPa) Cette

dernière est une phase stable qui peut persister à pression atmosphérique, dont le paramètre de maille est de (4.271 – 4.300 Å) [33].

- ✓ - **La structure blende (B3 cubique):** cette structure est instable et apparaît sous des pressions élevées [34]. dont le paramètre de maille est de (4.60 – 4.619 Å)[33].
- ✓ - **La structure Wurtzite(B4 hexagonale):** cette structure est stable sous les conditions normales, schématisée sur la *Figure I.11*.

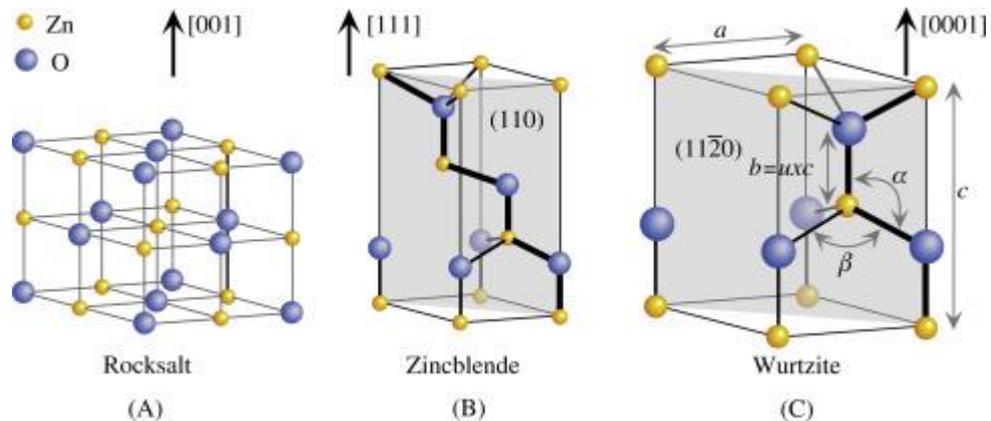


Figure I.11 -Différentes structures du ZnO-[35].

Structure wurtzite:

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace P63mc [36]. Les ions d'oxygènes O²⁻ forment une maille hexagonale compacte dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations Zn²⁺ (Figure I.12) [37].

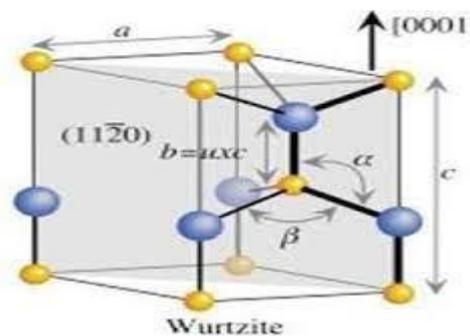


Figure I.12: Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc [38]

Leurs positions sont :

- Deux atomes de occupant les sites : (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2).
- Deux atomes de occupant les sites : (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8).

Le cristal de ZnO est caractérisé dans la structure wurtzite par les paramètres de maille

$$a = b = 3,2499\text{Å}, c = 5,2060\text{Å}, \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ \text{ [39]}$$

Paramètres de maille:

Tableau II.1: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO[40].

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=b=3.2499\text{Å}$. $c=5.2060\text{Å}$. $c/a=1.6019$.
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe c d=1.96 Å
Rayon atomique	Pour les autres voisins d=1,98 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ²⁺ =0.60Å O ²⁻ =1.38Å

b- Propriétés optiques du ZnO:

ZnO est un matériau transparent dans le domaine du visible, son indice de réfraction sous la forme massive est égale à 2 , et son coefficient d'absorption de 90% environ dans le spectre visible . Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion dans l'intervalle ultra-violet [41]. Les différentes ondes des photoluminescences ont été observées, elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm) au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm)[42].

C-Structure électronique de bande:

Le ZnO est composé d'atomes de zinc et d'oxygène C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs appartenant aux groupes II et VI du tableau des éléments périodiques. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, ils sont les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc [43].

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Zn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰4s²

La réaction de formation de l'oxyde de zinc est la suivante [44] :

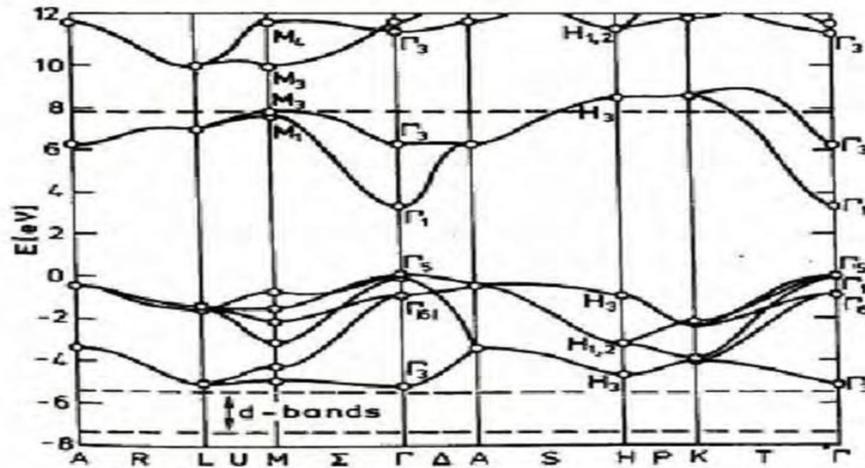
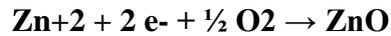


Figure I.13 : Structure de bandes du ZnO[45].

I.2.2.4. Techniques de synthèse des nanoparticules de ZnO :

Des nanostructures de ZnO sous forme de couche mince et sous forme de poudre ont été obtenues par différentes méthodes de synthèse. Ces méthodes peuvent être divisées en trois types : les méthodes chimiques, physiques et biologiques.

-Méthodes physiques :

Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes on cite :

-dépôt par évaporation thermique, dépôt par ablation laser. [46-47].

Ces techniques sont utilisées dans la recherche, aussi pour déposer des alliages, des céramiques ou encore des polymères sans provoquer la pollution atmosphérique. Ainsi les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [48]

- Méthodes chimiques:

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. On peut citer : les méthodes colloïdales, le sol-gel, la méthode des microémulsions eau/huile, la synthèse hydrothermale, la synthèse solvothermale. Il y a plusieurs méthodes d'élaboration des nanopoudres de ZnO pures, nous avons choisi pour notre étude le procédé sol-gel :

- La méthode sol-gel:

La méthode sol-gel est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructurés, Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, Il est notamment attractif car il permet d'élaborer de formes très variées (aérogels, verres monolithiques, nanoparticules, couches minces.....etc) à des températures relativement basses.

Pellai et al rapportent la synthèse des poudres de ZnO par la méthode sol-gel en faisant intervenir un acide [49]. Ils mélangent l'acétate de zinc et l'acide oxalique dans l'éthanol. Le principe de cette réaction est basé sur la substitution des ions acétates par les ions oxalate afin d'obtenir un gel. Ce gel est ensuite séché à une température de 500°C pour obtenir des poudres nanostructurées

-Méthodes biologiques : (L'utilisation de la synthèse verte pour préparer des nanoparticules est actuellement très importante, Où les processus physiques et chimiques sont moindres (toxiques et polluants) et ont moins d'énergie. Pour réduire les coûts, Un certain nombre de parties naturelles telles que les plantes, les champignons, les algues, les bactéries, les micro-organismes et les virus sont utilisées pour la synthèse de nanoparticules .[50]

Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux .[51]

Des techniques de synthèse de nanoparticules métalliques naturelles utilisant des réactifs tels que des végétaux (feuilles, racines, latex, graines, tiges) et des micro-organismes peuvent être envisagées car les matières végétales sont les meilleurs candidats et contiennent également

des nanoparticules produites à grande échelle. Le principal avantage d'utiliser des plantes pour fabriquer des nanoparticules de zinc est de permettre leur disponibilité, et d'avoir une forte capacité à convertir les métabolites lorsqu'ils peuvent contribuer à leur réduction.

La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les phytochimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs propres nanoparticules.

I.2.2.5. Applications de l'oxyde de zinc :

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables), mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ces principales applications : (**Tableau I.3**).

Tableau I.3. Applications de l'oxyde de zinc ZnO en fonction des secteurs d'activité. [43]

Industries	Applications	Propriétés fonctionnelles /
Energie et environnement	- Cellule photovoltaïque	Rendement
- Pharmaceutiques et cosmétiques	- Crème et produits de soin (démaquillant, nettoyant, exfoliant, etc) - Dispositifs médicaux : fil de suture, seringue, bande de contention, etc.	Antioxydant Cicatrisant, absorbeur UV Antibactérien. antifongiques et anti-inflammatoires.
- Textile, habillement, papier et carton	- Habillement	Résistance aux UV, • Textiles autonettoyants et hydrofuges • Photo-catalytique.
- Peinture, vernis	- Peinture	Pigment, pouvoir

etendre	(intérieure et extérieure)	couvrant
---------	-----------------------------	----------

I.2.2.6. Application dans le domaine agriculture :

Globalement, la nanotechnologie agricole améliore la productivité des cultures sous différentes formes : Par exemple

- détecter les virus des plantes, ou le niveau des ressources nutritionnelles du sol:

Les nanoparticules ou les nanocapsules pourraient également fournir un moyen plus efficace de répandre des engrais et des pesticides et de réduire les quantités de produits chimiques rejetés dans l'environnement.

- ✓ Nanomatériaux antimicrobiens pour lutter contre les pertes agricoles :

les nanoparticules de ferrite de nickel et de cuivre traitent efficacement les champignons grâce à leur propriété antifongique. Les nanoparticules de chitosane, d'oxyde de zinc et de silice sont capables de lutter contre certains virus (**mosaïque du tabac**) ;

-Nanofertilisants intelligents à libération lente pour une diffusion en continu des nutriments : des rendements améliorés ont été constatés sur des cultures de haricots verts suite à l'utilisation d'engrais nanophosphorés ou de nanoparticules contenant de l'azote, du phosphore et du sodium.

-Zinc: Petites particules en dessous du micron utilisées comme additif alimentaire, sous forme de nano particules, utilisé comme anti-microbien dans l'emballage alimentaire.

I.3. Généralité sur les polymères:

Les polymères jouent un rôle essentiel dans notre vie quotidienne. Ils ont connu une évolution depuis les polymères naturels, tels que la soie et le coton, vers les matériaux polymères polyvalents et hautement performants utilisés aujourd'hui. Les développements dans le domaine des polymères ont connu une croissance rapide, passant des matériaux ordinaires utilisés dans les ménages aux systèmes polymères intelligents adaptés à des applications spécifiques. Les polymères sont généralement classés en deux catégories : les matériaux synthétiques et les matériaux naturels. De nombreux polymères se trouvent naturellement dans la nature, comme le coton, l'amidon et la soie, tandis que beaucoup d'autres ont été

synthétisés en laboratoire. Les avancées technologiques des dernières décennies ont été motivées par les progrès réalisés dans le traitement des polymères. [53]

I.3.1 Définition:

Les polymères sont des substances macromoléculaires qui résultent de l'assemblage de molécules élémentaires appelées monomères.

Un polymère est une macromolécule formée par la répétition d'un même motif structural, appelé monomère. Le terme "polymère" vient des mots grecs "monos" qui signifie "un seul" ou "une seule" et "meros" qui signifie "partie". Les monomères sont reliés entre eux par des liaisons covalentes pour former une chaîne polymérique[54].

I.3.2 Type de polymère :

I .3.2.1 Naturel :

Les polymères naturel, issus des règnes végétal, animal ou minéral, ont acquis une place de premier choix depuis une trentaine d'années, en raison de leur importance économique et du rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux[55].

Exemple :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon ...ect) ;
- Les protéines (la laine, la soie...ect) ;
- Le caoutchouc naturel ...ect).

I.3.2.2 Synthétique :

Ils sont obtenus à partir de leurs monomères ou réactifs respectifs par des réactions chimiques en laboratoire. La plupart des polymères entrent dans cette catégorie. Quelques exemples sont le polyéthylène, le polypropylène, le polyuréthane [56] .

I.3.3 Méthode de synthèse de polymère :

1.3.3.1 Polycondensation :

La réaction de polycondensation est une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une petite molécule à chaque étape [57].

1.3.3.2 Polyaddition :

Les détails des réactions se produisant dans la polymérisation en chaîne et la probabilité de leur apparition dépendent non seulement de la nature du monomère, mais également de la nature du centre très actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes [58]:

Un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.

Un carbanion : donnant lieu à une polymérisation anionique

Un carbocation : donnant lieu à une polymérisation.

I.3.4 Alginate :

L'alginate est un polysaccharide naturel extrait principalement d'algues brunes, mais aussi de certaines bactéries comme *Azotobacter vinelandii* et certaines espèces de *Pseudomonas*. L'alginate de sodium est une forme couramment utilisée dans l'industrie alimentaire depuis de nombreuses années en raison de ses propriétés intéressantes.

L'alginate de sodium est largement utilisé comme épaississant colloïdal, agent gélifiant et stabilisant dans l'industrie alimentaire. Il est bon marché, non toxique et biocompatible [59].

L'alginate est en effet un polysaccharide présent principalement dans les mucilages intercellulaires des algues. Il est également présent sous forme de sels de calcium, de sodium et de magnésium de l'acide alginique. Cette substance confère aux plantes une souplesse et une résistance mécanique.[60]

I.3.4.1 Sodium Alginate :

L'alginate de sodium, $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, est un additif pour boissons qui se compose d'alginate et de sodium. Il se présente sous forme d'une poudre blanche à blanc crème, inodore et insipide, soluble dans l'eau. C'est une longue molécule extraite d'algues, formée par l'assemblage d'unités glucidiques en une chaîne, il est aussi biodégradable et non toxique.[61]

I.3.4.2 Structure d'Alginate :

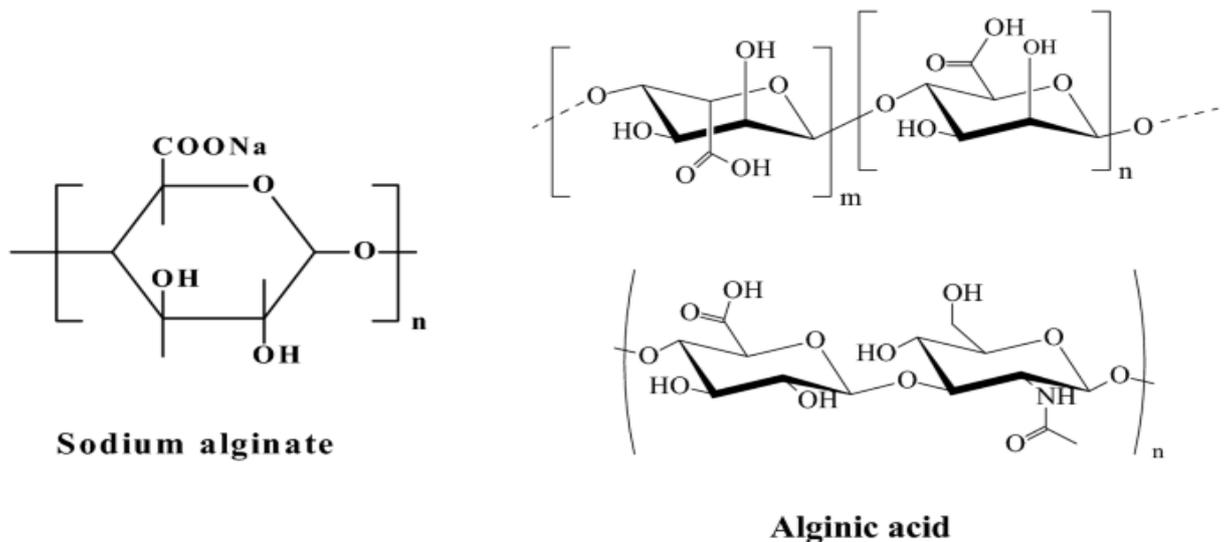


Figure I.14: Formule structurale de l'alginate de sodium et de l'acide alginique.

I.3.4.3 Source d'Alginate :

L'acide alginique, connu sous les noms d'algine ou d'alginate, est un polysaccharide anionique présent naturellement dans les algues brunes et certaines bactéries (*Azotobacter* et *Pseudomonas*). Son contenu varie jusqu'à 40 % du poids sec selon les espèces d'algues [62-63].

L'alginate se trouve principalement dans les mucilages intercellulaires des plantes et dans les algues, où il se présente sous forme de sels de calcium, de sodium et de magnésium de l'acide alginique. Cela confère aux plantes à la fois souplesse et résistance mécanique [64].

I.3.4.4 Propriétés physico-chimiques d'Alginate :

- Poids moléculaire :

Plus, le poids moléculaire est élevé, meilleures sont les propriétés mécaniques de l'hydrogel produit. L'alginate de sodium commercial a un poids moléculaire compris entre 32 000 et

4000 g/mol. [65]

- Gélification :

La propriété la plus importante des alginates est leur capacité à former des hydrogels en

Présence de cations divalents (tels que Ca^{2+} ou Ba^{2+}) qui interagissent avec le groupe

Groupes carboxyle, présents dans le squelette de l'alginate pour former des réticulations ioniques. [66]

- Viscosité :

La viscosité des solutions d'alginate est presque constante dans la plage de pH de 6 à 8, à mesure que le pH diminue, elle augmente jusqu'à ce que la viscosité maximale soit atteinte dans la plage de pH de 3 à 3,5, cela est dû à la protonation des groupes carboxylate d'alginate. Colonne vertébrale, formant des liaisons hydrogène. [67-68]

- **Stabilité :**

L'alginate de sodium étant hygroscopique, la teneur en eau s'équilibre rapidement avec l'humidité relative de l'eau. [70]

La poudre d'alginate de sodium pur, stockée dans un endroit frais et sec à l'abri de la lumière directe du soleil, est stable pendant des mois. À basse température, il peut être stocké pendant des années sans réduire de manière significative son poids moléculaire. [71]

- **Rapport M/G:**

La structure de l'alginate est fortement dépendante du rapport M/G, rapport du nombre de monomères d'acide mannuronique au nombre de monomères d'acide guuronique. Cela varie en fonction de la provenance de l'alginate et de ce qu'on en fait, mais principalement entre 0,25 et 2,25. [72]

- **Solubilité:**

L'alginate de sodium se dissout dans l'eau froide pour former une solution colloïdale visqueuse.

Il ne se dissout pas dans l'alcool et les solutions hydro-alcooliques ayant une teneur en alcool supérieure à 30 % (m/m). Il est également insoluble dans d'autres solvants organiques (chloroforme, éther, etc.). [70]

I.3.4.5 Application d'Alginate :

Tableau I. 3: Principales applications d'alginate [72]:

Domaine d'application	Propriété	Exemplé d'application
Ingénierietissulaire	Ingénierietissulaire	Scaffold1
Textile	Amélioration de rhéologie	Fabrication des teintures
Pharmaceutique	Stabilisant, viscosifiant, liant, désintégrant	Sirops, comprimés, capsules, crèmes, gels

Agro-alimentaire	Emulsifiant, gélifiant, Épaississant	Yaourt et crèmes glacées
Cosmétique	Agents adoucissant, filmogène, hydratant	Préparation des crèmes et des parfums
Médical	Gélifiant - Modificateur de viscosité	Inserts oculaires - Moulage dentaire - Remplissage vasculaire
Pharmacie	Gélifiant, agent cicatrisant - Gélifiant, coagulant - Gélifiant, régulateur de pH	Pansements cutanés Pansements hydrostatiques Pansements gastriques

I.4 Encapsulation :

I.4.1 Procède d'encapsulation :

L'encapsulation est un procédé visant à emprisonner des substances spécifiques, liquides, solides ou gazeuses, à l'aide de matériaux appropriés. Ces substances peuvent être des principes actifs sensibles ou instables face à certains facteurs environnementaux, avec une action ciblée, ou des substances dont on souhaite modifier l'état, comme la transformation d'un liquide en solide. [73]

I.4.2 Intérêt de l'encapsulation :

L'encapsulation vise à assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une substance active dans une formulation, selon les domaines et les applications. Elle permet d'améliorer la présentation d'un produit et de masquer des odeurs ou des goûts indésirables.

L'encapsulation permet également de modifier et contrôler le profil de libération d'une substance active, offrant ainsi la possibilité d'obtenir un effet prolongé ou déclenché. [74]

L'encapsulation a un bénéfice pour la modification des caractéristiques physiques du produit original afin de : [75]

- Faciliter la manipulation
- Aider à séparer les composants du mélange qui réagirait autrement entre eux.
- Fournir une concentration adéquate et une dispersion uniforme d'un agent actif.

D'une manière générale, l'encapsulation peut être considérée comme un moyen qui permet le piégeage d'un ou plusieurs objets au sein d'un matériau en vue de : [76]

- Son immobilisation
- Sa protection
- Le contrôle de sa libération
- Sa structuration et sa fonctionnalisation

I.4.3 Encapsulation alginate/calcium par extrusion (dite de goutte à goutte) :

L'extrusion de gouttelettes, appelée également "dripping", est une technique utilisée pour former des gouttes d'alginate qui tombent dans un bain contenant un milieu séquestrant tel que le CaCl_2 . Cela entraîne la gélification des gouttes ou la formation d'une membrane autour de ces gouttes sphériques. Cette technique est particulièrement adaptée aux alginates. [77]

I.4.4 Préparation des billes d'alginate :

Diverses méthodes de fabrication de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, dont les trois les plus couramment utilisées sont :

I.4.4.1 Synthèse par extrusion :

La solution de sel d'alginate est ajoutée goutte à goutte avec une seringue à la solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et l'agent de réticulation sur la surface permet à la gouttelette de se figer en une forme sphérique en solution. Le volume interne de la gouttelette est ensuite gélifié au fur et à mesure que l'agent de réticulation diffuse à travers la surface du grain en formation. [78-79]

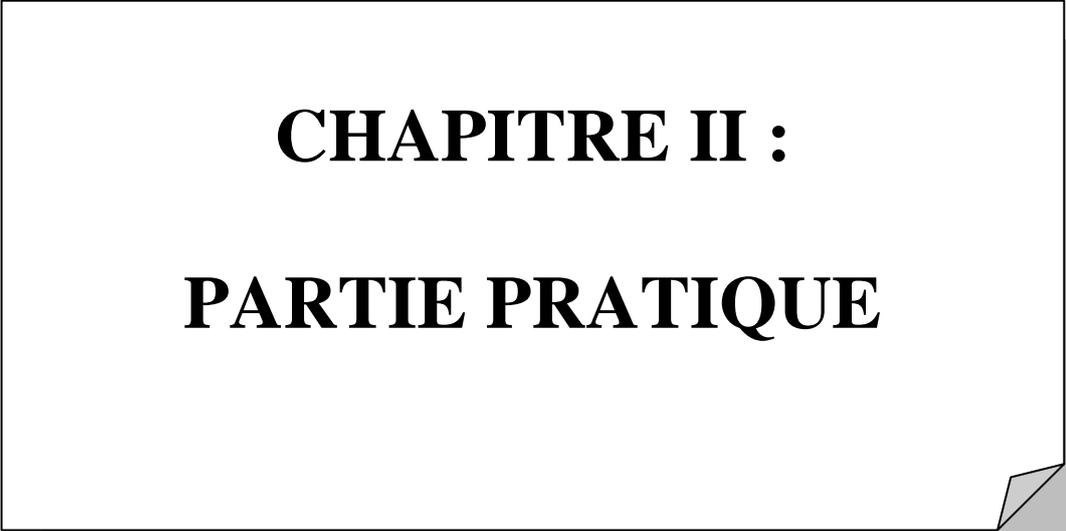
I.4.4.2 Gélification des aérosols :

Cette méthode est basée sur la pulvérisation d'une solution d'alginate par électro spray, les gouttelettes micrométriques formées étant dirigées vers un bain contenant un agent réticulant pour en fixer la forme et la taille. [80]

I.4.4.3 Synthèse en microémulsion :

Cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique.

Il repose sur la diffusion d'une solution aqueuse d'alginate dans une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation des billes est obtenue par ajout d'un agent réticulant dans la phase hydrophobe: la gélification des gouttelettes de la solution d'alginate est alors assurée par une réaction à l'interface micellaire. [81]



CHAPITRE II :
PARTIE PRATIQUE

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différents appareillages, et produits chimiques et végétal utilisés ainsi que les techniques expérimentales. La partie expérimentale de cette étude a été réalisée au laboratoire pédagogique de chimie 2 de la faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Ghardaïa en Algérie, ainsi que dans le laboratoire de l'université de Laghoite en Algérie, où des techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées.

II.2. Objectif du travail:

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode verte pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs ZnO). Cette méthode implique l'utilisation d'un extrait provenant des grains de *Lepidium sativum*.

- ✓ La collecte des grains *Lepidium sativum*.
- ✓ La préparation de l'extrait aqueuse de plante
 - ✓ La biosynthèse des NPs ZnO en utilisant l'extrait des grains comme agent réducteur.
 - ✓ La préparation des billes alginates/ZnO NPs encapsule avec de milieu nutritif pour les plante
 - ✓ Caractérisation des NPs ZnO synthétisé et les billes d'alginate avec différents techniques d'analyse (DRX, MEB et Zéta-DLS).
 - ✓ Et en fin, l'utilisation des billes comme stimulateur pour augmenter la germination des plantes.

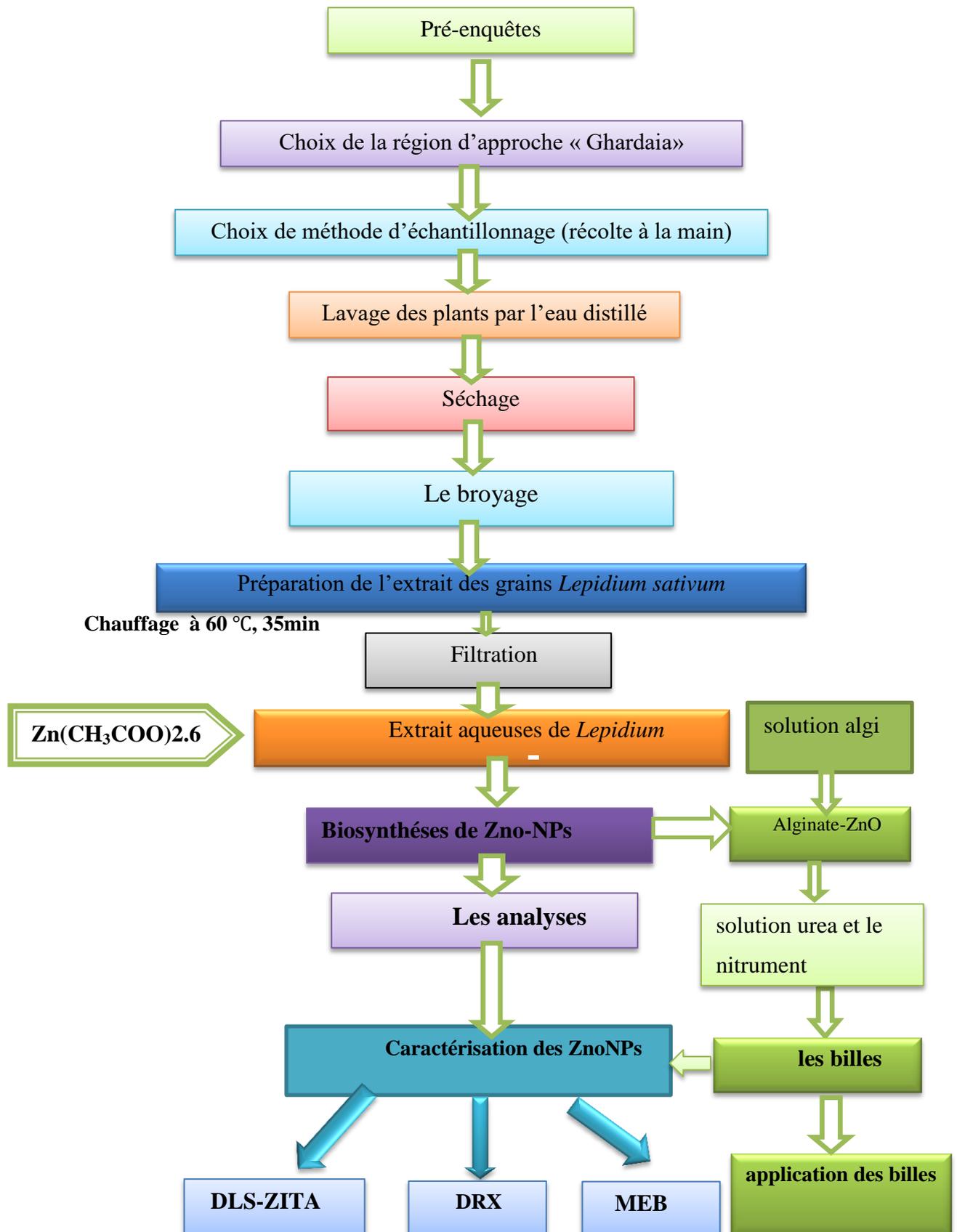


Figure II.1 : Organigramme descriptif de la méthodologie de travail.

II.3. Matériel utilisé :

II.3.1. Matériels et produits chimiques :

Le tableau suivant regroupe tous les produits chimiques et matériels utilisés dans notre étude.

Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés.

Les Produits			
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Zinc acétate déhydrat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$: - masse Molaire : 219,49 g/mol - Melting Point: 237 °C - Densité : 1,74 g/cm³ ➤ Hydroxyde de sodium (NaOH) : - Masse molaire : 39.997 g/mol, - Point de fusion: (318°C), - Point de d'ébullition (1388°C). 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alginate de Sodium (C₆H₇NaO₆) : - Masse molaire : 198,105 g/mol. ➤ Potassium Phosphate Dibasic (K₂HPO₄): - Masse molaire : 174.176 g/mol ➤ chlorure de calcium (CaCl₂): - Masse molaire : 110,984 g/mol - Point d'ébullition : 1 935 °C 		
Les matériels			
UV	Agitateur	Etuve	Chambre noir
			
Pipette	Thermomètre	balance	PH



II.3.2. Matériel végétal:

Dans cette étude, le matériel végétal utilisé est la plante *Lepidium sativum* .

II.3.2.1. Présentation des plantes :

II.3.2.1.1 Plante de de *Lepidium sativum*:

Le Cresson alénois (*Lepidium sativum*) est en effet une plante herbacée annuelle. Elle a la particularité de croître rapidement, mais elle monte également rapidement en graine. Ses feuilles sont vertes, lobées et plus ou moins segmentées. Elles sont pétiolées, fines et mesurent généralement de 3 à 5 cm de long. Les feuilles du cresson alénois sont disposées en rosette.

Pendant la période estivale, de petites fleurs blanches se forment en grappes terminales. Ces fleurs ajoutent une touche décorative à la plante.[82]

Tableau II .2: Classification de La plante de Le pidium sativum:[83]

➤ Règne	Plantae (Plantes)
➤ Sous-règne	Tracheobionta (plante vasculaires)
➤ Famille	Brassicaceae
➤ Division	Magnoliophyta
➤ Classe	Magnoliopsida
➤ Sous-classe	Dilleniidae
➤ Ordre	Capparales
➤ Espèce	Lepidium sativum
➤ Genre	Lepidium

**Figure II.2 : Le plant de Le pidium sativum .****a- Propriétés chimiques Lepidium sativum:**

Effectivement, les graines de *Lepidium sativum* contiennent environ 25% d'une huile brun jaunâtre semi-siccative avec une odeur spécifique, bien que désagréable. Cette huile est riche en acides gras tels que l'acide oléique, l'acide linoléique et l'acide urique.

[84]

b- Utilisation *Lepidium sativum* :

De plus, *Lepidium sativum* est également utilisé dans la recherche expérimentale pour déterminer la sensibilité et la résistance des plantes à divers agents pathogènes. La plante peut être exposée à différents types d'agents pathogènes tels que les champignons, les bactéries et les virus, permettant l'étude des mécanismes de défense de la plante. [85]

II.4. Récolte du Matériel végétale:

Les plantes utilisées dans ce travail sont l'utilisation de graines qui on a achetés a partir de marché local (le vendeur d'herbes) de l'état de Ghardaia.

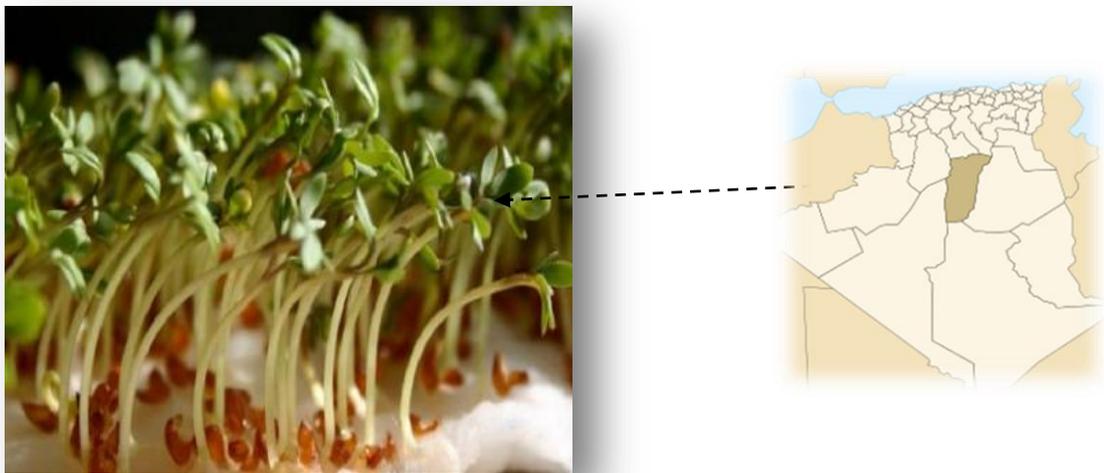


Figure II.3: Géographie de la zone d'achat de graines de *Lepidium sativum* (googlemap, 2023).

II.5. Préparation de l'extrait de *Lepidium sativum*:

II.5.1. Lavage : Laver soigneusement les graines avec de l'eau distillée plusieurs fois est une étape importante pour éliminer les impuretés et la poussière

II.5.2. Séchage :

Après lavage des graines, le séchage se fait à l'ombre à température ambiante pendant 1 à 3 jours, procédé destiné à faciliter le broyage.

II.5.3. Le broyage :

Le broyage des graines de *Lepidium sativum* nous permet d'obtenir un substrat et ainsi d'obtenir une poudre fine, le processus est réalisé par une broyeuse.

Le but du broyage est d'augmenter sa surface spécifique et donc son interaction avec le solvant.

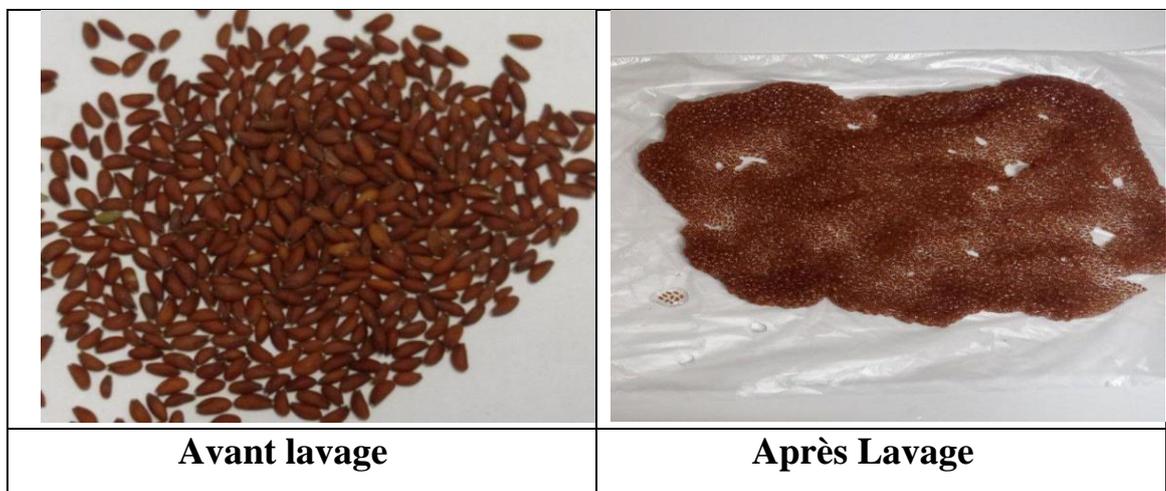


Figure II.4: photo mobile de le grian avant et après lavage

L'extrait a été préparé en mettant 5 g de graines avec 50 ml d'eau distillée dans un bécher de 100ml. Le mélange a été agité pendant 35min à 1H, à température 60°C. L'extrait était filtré avec un papier filtre et il est conservé dans un flacon en verre.

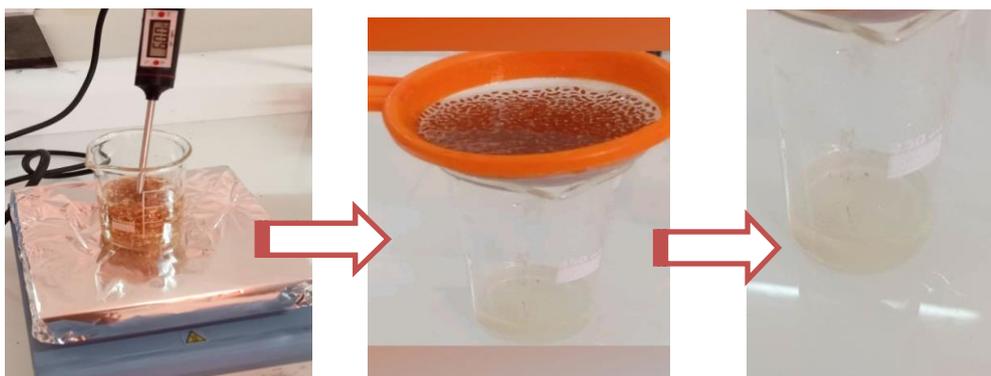


Figure II.5: - Préparation de l'extrait de plants *Lepidium sativum* -

II.6. Biosynthèse des nanoparticules de ZnO :

Les nanoparticules (NPs ZnO), préparées par une méthode écologique dans laquelle 2 g d'acétate de zinc dihydraté ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée. Cela a été réalisé dans

un système de bain aqueux avec agitation continue à 35°C pendant 20 minutes. Ensuite, un mélange de 20 ml d'extrait de graine et de 80 ml d'acétate de zinc a été préparé dans un bécher en verre de 250 ml, dans un système de chauffage avec agitation continue à 60°C. Par la suite, une solution d'hydroxyde de sodium a été ajoutée goutte à goutte au mélange sous agitation magnétique pendant 4 heures à 50°C, jusqu'à l'observation d'un précipité blanc. Après 24 heures, le mélange a été filtré pour obtenir une fine poudre blanche de NPs de ZnO.

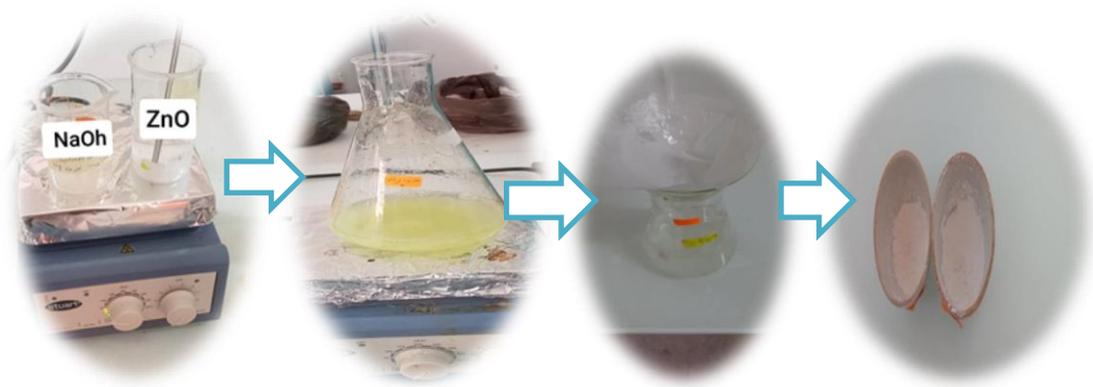


Figure II.6: les étapes des préparations de nanoparticule ZnO

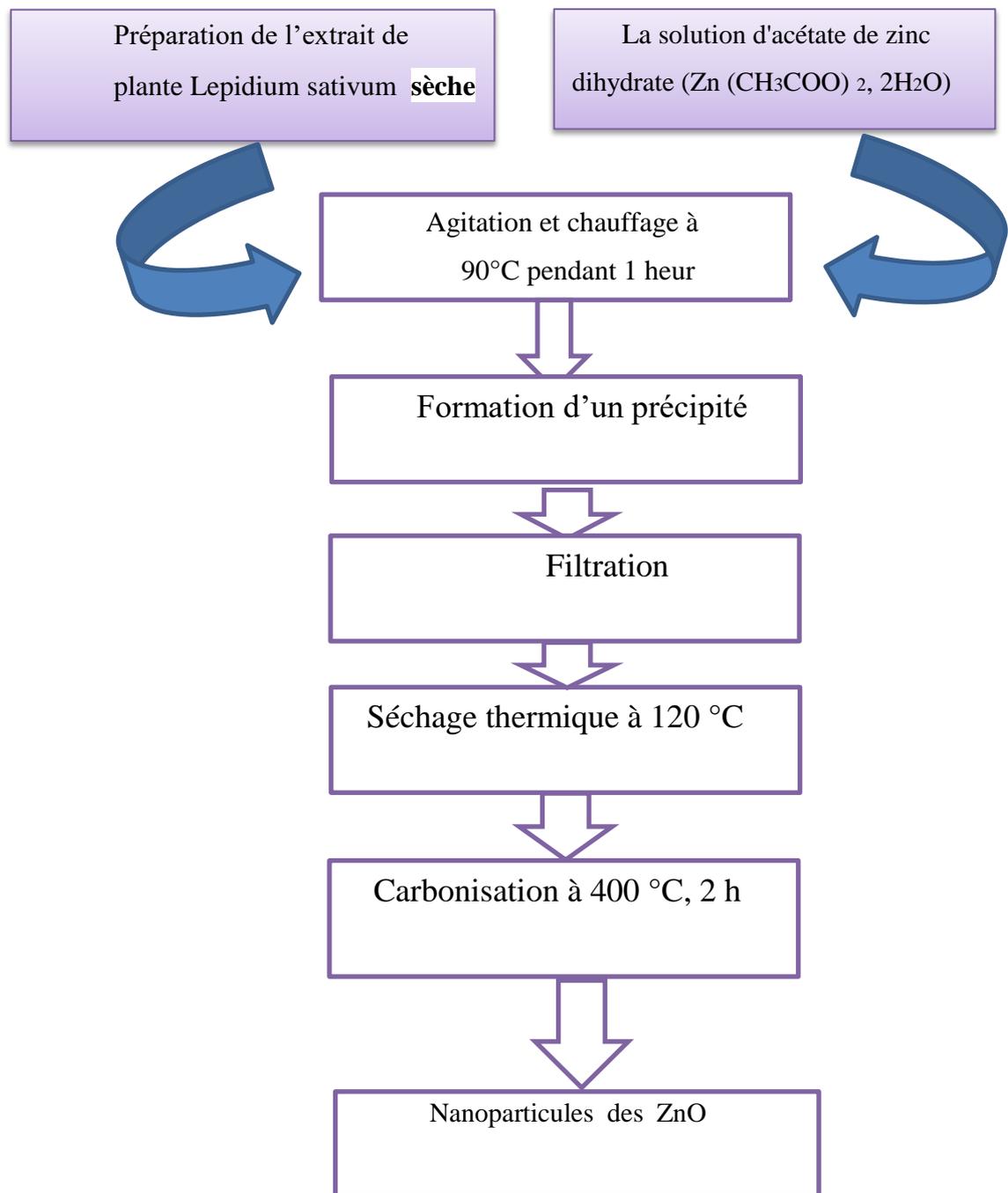


Figure II.7: Synthèses de nanoparticules d'oxyde d'acétate de zinc dihydrate par méthode biologique.

II.7 Application pour fabriquer les billes pour les plantes:

II.7 .1 Présentation de a produit agriculture:

II.7 .1 .1UREA :L'engrais à base d'urée est produit par tous les organismes vivants et sa formule chimique est $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$, et l'urée est également appelée carbamide. L'azote

est un élément nécessaire à la croissance des chauves-souris. Il est utilisé comme engrais azoté dans l'engrais l'industrie, grâce à sa teneur en azote, qui est estimée à environ 46% de son poids total.

UREA 46 % : Très rapidement soluble dans l'eau. Cela signifie qu'ils se décomposent rapidement pour libérer de l'azote .

UREA 46 % : En raison de sa structure cristalline, l'urée réagit rapidement à l'environnement de croissance et aux besoins des plantes.



Figure II.8: Photo d'engrais à base d'urée pour les plantes.

tableau II .03: composition et domaines d'application d 'urea:

a-Composition Urea	b-Domains d'applications :
<ul style="list-style-type: none"> • Azote (N) total : 46% ✓ Azote (N) uréique : 46% ✓ Origine du produit : Import ✓ Forme : Granulé ✓ Densité : 0.7 à 0.82 kg/l ✓ Granulométrie : 1 à 4.mm 	<ul style="list-style-type: none"> • Céréaliculture ✓ Cultures maraîchères ✓ Viticulture ✓ Arboriculture ✓ Légumes secs

II.7.1.2 Milieu nutritif aux plantes

Pour fournir un milieu nutritif aux plantes, vous pouvez ajouter des nutriments essentiels à la solution d'alginate de sodium lors de la préparation des billes. Voici quelques nutriments couramment utilisés dans les milieux nutritifs des plantes :

Azote (N) : est un nutriment essentiel à la croissance des plantes. Des engrais azotés tels que le nitrate d'ammonium, le potassium et l'urée sont ajoutés. Il est nécessaire à la croissance des feuilles et des tiges.

Phosphore (P) : Ajouter un engrais phosphaté tel que le phosphate monopotassique ou le superphosphate. Le phosphore agit sur la croissance des racines et la formation des fleurs et des fruits.

Potassium (K) : Ajoutez un engrais potassique tel que le sulfate de potassium ou le chlorure de potassium. Le potassium est important pour la régulation des processus métaboliques et la résistance aux maladies.

Micronutriments : Ajoutez des oligo-éléments tels que le fer (Fe), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo) et le bore (B). Ces éléments sont nécessaires en petites quantités pour le bon fonctionnement des plantes.

Il est important de doser correctement les nutriments en fonction des besoins spécifiques de vos plantes et de suivre les recommandations appropriées pour éviter une surdose ou une carence nutritionnelle.

Dans notre travail, nous avons préparé un milieu nutritifs spécifiques a base différents sels selon la méthode suivant : **préparation les solution 03:**

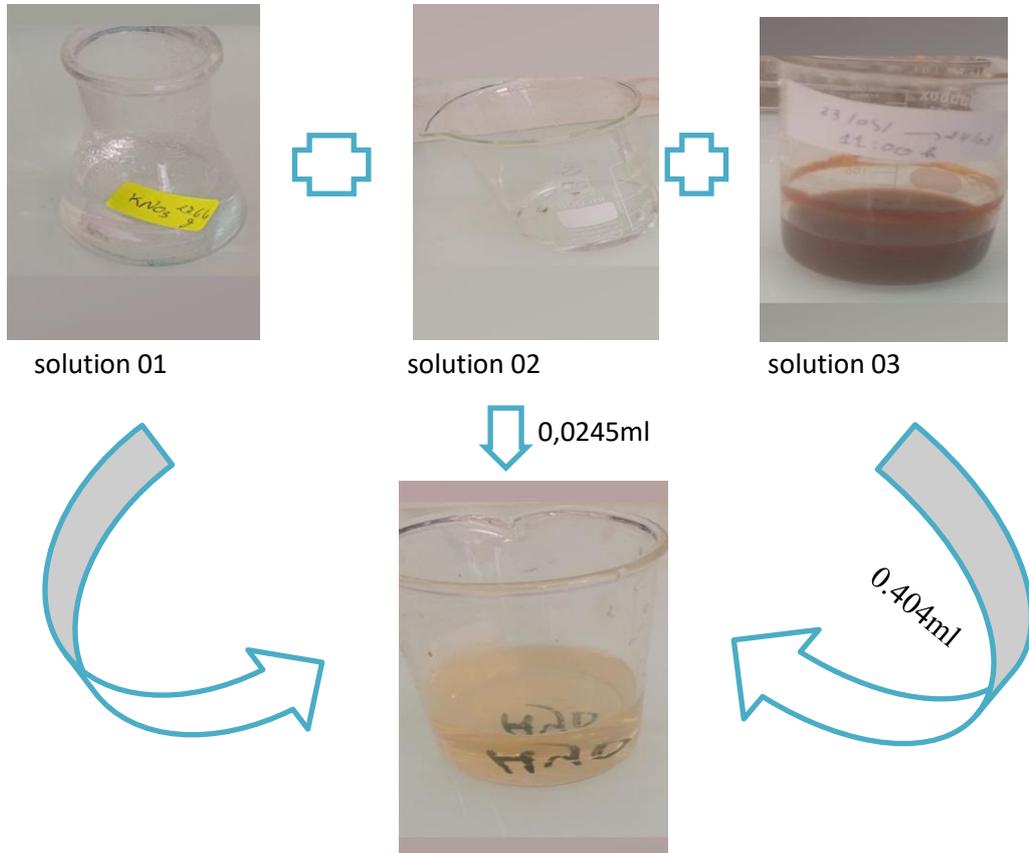


Figure II.9 –étapes préparation des solution nutriment

Tableau II.04: les composites des solutions nutriments :

Solution 01:			
10,1 G	NH ₄ H ₂ , PO ₃ (Ammonium di-hydrogène phosphate)	100 ML	0,1 ML
23,01 G	KNO ₃ , (Nitrate de K)	100 ML	0,6 ML
11,5 G	Ca (NO ₃) ₂ (Nitrate de Ca)	100 ML	0,4 ML
24,64 G	Mg SO ₄ (Sulfate de magnésium)	100ML	0,2ML
Solution 02:			
0,286 G	H ₃ BO ₃ (Acide borique)	100 ML	0,1 ML
0,181 G	MnCL ₂ , 4 H ₂ O (Chloride de manganèse)		
0,022 G	ZnSO ₄ , 7 H ₂ O (Sulfate de zinc)		
0,008 G	CuSO ₄ , 5 H ₂ O (Sulfate de cuivre)		
0,02 G	H ₂ MoO ₄ , H ₂ O (Acide molibdique)		
Solution 03:			
2,61 G	EDTA	28,6 ML	0,25 ML
1,9 G	KOH (hydroxide de K)		
2,49 G	FeSO ₄ (Sulfate de fer)		

1
0
0
m
l

après avoir mélangé les trois solutions dans un bécher selon le protocole donné agité pendant 10 minutes, puis en avoir pris 50 ml dans un bécher de 100 ml, ajouter(1 g d'alginate et 0,01 g de nanoparticules de ZnO)et bien agiter jusqu'à ce qu'ils se dissolvent. Ensuite, nous l'avons divisé en deux afin de former des capsules nutritives:

étape 01:

Préparés dans un bécher (25 ml de solution et 0,1 ml d'urée), après agitation ils sont déposés dans un bain de chlorure de calcium à l'aide d'une seringue sous faible agitation magnétique, puis ces granulés sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée et séchés à l'air.

étape 02:

La deuxième solution est la même façon de former les capsules, mais sans rien ajouter à la solution.

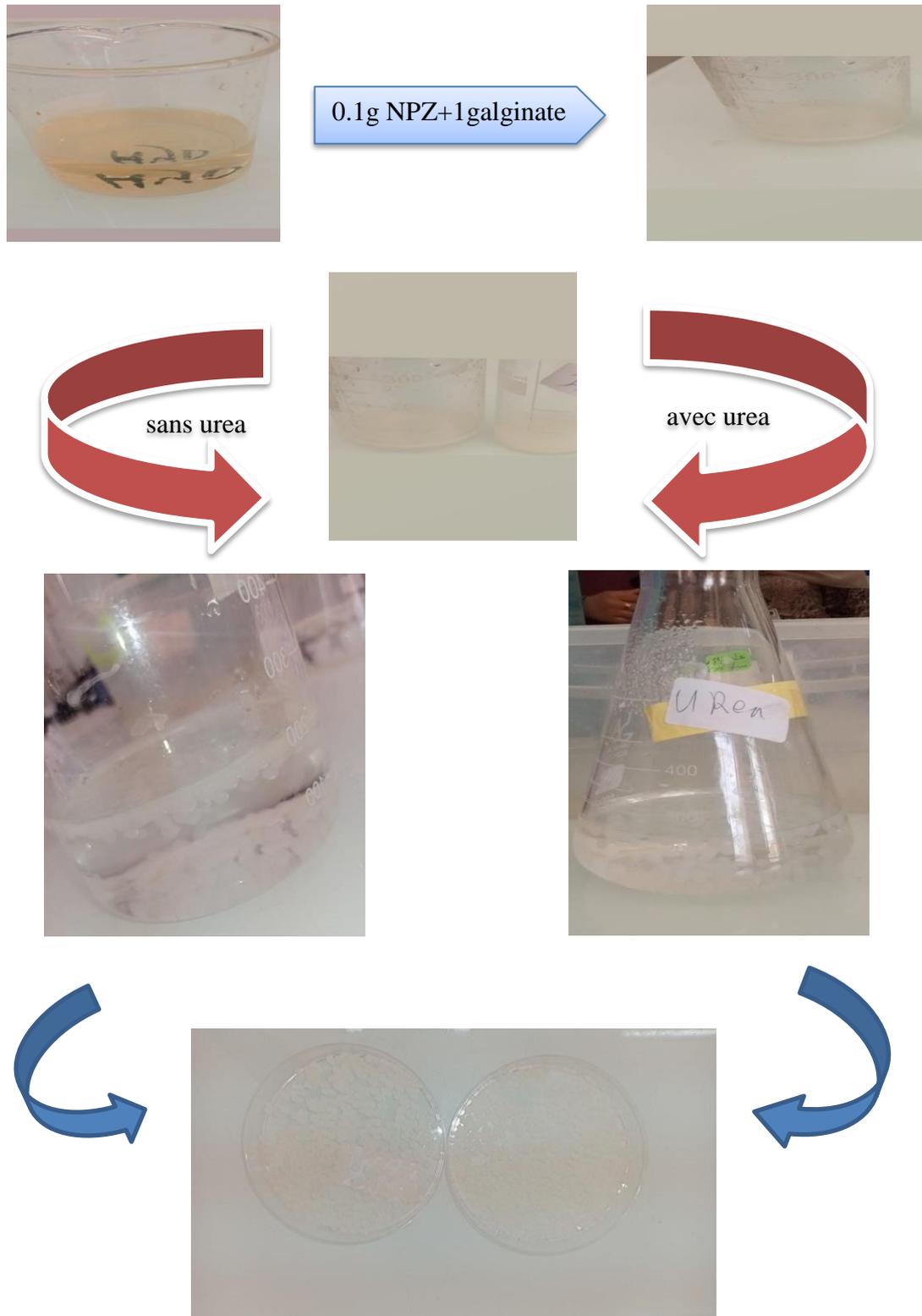


Figure II. 10: préparation des billes nutriment.

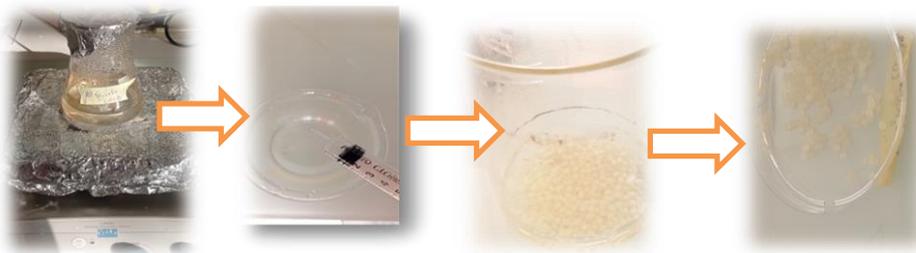
II.8 préparation des billes d'alginate de sodium :

- Les billes alginate seuls:

Pour réaliser des billes de gélatine sphériques régulières à base d'alginate de sodium (SA) seul, suivez le protocole expérimental suivant :

- ✓ Ajoutez 1 g d'alginate de sodium à 50 ml d'eau distillée. Utilisez des agitateurs magnétiques réglés à une vitesse de 800 tours par minute pendant 5 heures pour assurer une dissolution totale de l'alginate.
- ✓ Après l'agitation, introduisez goutte à goutte la solution de gel d'alginate dans un bain de chlorure de calcium en utilisant une seringue et maintenez une agitation magnétique faible pendant cette étape. Cela permettra la formation de billes gélifiées.
- ✓ Une fois les billes formées, rincez-les plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés.
- ✓ Enfin, laissez les billes sécher à l'air libre.

Cela permettra d'obtenir des billes gélifiées sphériques uniformes à base d'alginate de sodium.



solution alginate

solution CaCl_2

formé les bille

les billes de alginate

Figure II.11:étapes préparation des billes d'alginate de sodium .

- La préparation des billes d'alginate encapsulées:

Pour préparer et homogénéiser une quantité de solution d'alginate dans de l'eau distillée, suivez les étapes suivantes :

- ✓ Ajoutez une quantité spécifiée d'alginate dans de l'eau distillée et mélangez bien jusqu'à ce que l'alginate se dissolve complètement. Utilisez des agitateurs magnétiques réglés à une vitesse de 800 tours par minute pendant 5 heures pour assurer une dissolution totale.

- ✓ Divisez le mélange en 4 échantillons dans des béchers de 100 ml. Dans chaque bécher, ajoutez 50 ml du mélange préparé précédemment.
 - ✓ Ajoutez séparément et lentement 1 g de nanoparticules d'oxyde de zinc sous forme de poudre à chaque solution d'alginate. Mélangez les solutions avec agitation rapide pendant 1 heure.
 - ✓ Introduisez goutte à goutte les solutions de gel d'alginate/ZnO dans un bain de chlorure de calcium en utilisant une seringue et maintenez une agitation magnétique faible pendant cette étape. Cela permettra la formation de billes d'alginate.
 - ✓ Après la formation des billes, rincez-les plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Ensuite, laissez-les sécher à l'air libre.
- Vous pouvez répéter les mêmes étapes pour former des billes d'alginate/urea ou des billes d'alginate dans un milieu nutritif, en remplaçant simplement les nanoparticules d'oxyde de zinc par les substances appropriées.

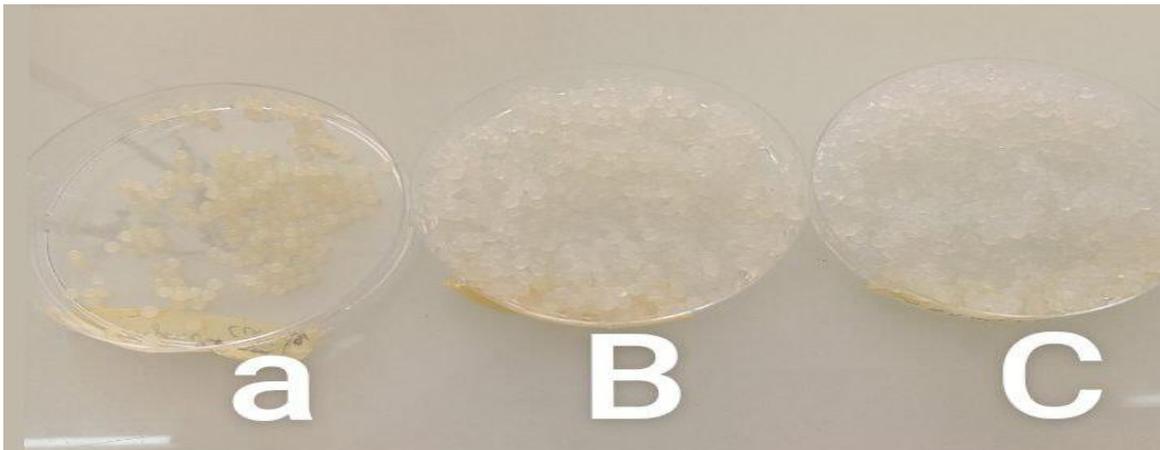


Figure II .12: photo mobiliile bille de alginate , (B)les billes Zno +alginate,(C) les bille alginate +urea

II.9. Étude cinétique de la libération des principes actifs:

La libération de l'ingrédient actif (tel que l'engrais à base d'urée) a été surveillée à l'aide d'un spectromètre UV-Vis. Cet appareil permet de mesurer l'absorption lumineuse à la teneur en longueur d'onde la plus courante des principes actifs utilisés.

Dans Lorsque le compost est dispersé seul dans la lèchefrite, sa libération par diffusion à travers cette matrice dépend de trois facteurs principaux :

- La vitesse de "Pénétration" rapide du liquide sous forme dosée à travers la matrice polymère
- La vitesse « dissolution » "Dissolution" Ce taux se rapporte au taux de dissolution de la substance active.
- La « diffusion » du principe actif à travers la matrice polymérique.

a-Composition du milieu d'étude :

Pour nos différentes études cinétiques, on a choisi de reconstituer un milieu physiologique pH = 7.4 qui ressemblent aux milieux physiologiques, Les quantités nécessaires à la reconstitution du milieu d'étude sont les suivantes : HCl: 0,1N (20ml), sodium tétra borate 10 hydrate: 0,025N (500ml), Eau distillée:(1 litre)

b-Conditions de mesures :

Les propriétés cinétiques des différentes formes ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires de température (30 °C), d'agitation (500 tr/min), de volume initial du flacon (100 ml) et de volume des échantillons à tester (1 ml), afin d'assurer résultats homogènes et de permettre une comparaison entre eux.

II.9. 1.Analyse des principes actifs I par spectroscopie UV visible:

Les spectres de principe actif ont été enregistrés sur un appareil UV-Vis type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C) dans la plage de 200 à 800 nm.

II.9. 2.Étude de Libération des principes actifs à partir des billes :

Les billes chargées sont immergés dans un milieu physiologique de pH= 7,4. Les pesées sont mises dans un bucher de 100 ml, elles sont agitées avec une agitation magnétique contrôlée.

Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps spécifiques, où la densité optique (O.D) ou l'absorbance UV est mesurée pour chaque échantillon.

II.10. Test de croissance de plante :

Pour étudier la libération contrôlée de nutriments ou d'engrais et démontrer le rôle des billes composites d'alginate en tant que biostimulateur, nous avons effectué un suivi de la croissance des graines de lentilles. Voici la méthode que nous avons utilisée :

Préparation des billes alginates composites : Nous avons préparé les billes en mélangeant une solution d'alginate de sodium avec les nutriments ou l'engrais souhaité. Cette solution a été goutte à goutte ajoutée dans une solution de calcium pour former les billes. Les billes ont ensuite été récupérées et rincées pour éliminer tout excès de calcium.

Plantation des graines de lentilles : Les billes composites d'alginate contenant les nutriments ou l'engrais ont été plantées dans des pots ou des plateaux remplis de terreau. Les graines de lentilles ont été réparties uniformément sur la surface du terreau, en veillant à ce qu'elles soient en contact avec les billes.

Arrosage et entretien : Les pots ou les plateaux ont été arrosés régulièrement pour maintenir le sol humide et favoriser la libération contrôlée des nutriments ou de l'engrais à partir des billes composites d'alginate. Les conditions environnementales appropriées, telles que la température et la lumière, ont également été maintenues.

Suivi de la croissance : Au fur et à mesure que les graines de lentilles germaient et se développaient, nous avons effectué un suivi de leur croissance. Cela a été fait en mesurant la hauteur des pousses à des intervalles réguliers à l'aide d'une règle ou d'un instrument de mesure approprié. Nous avons également pris des photos des plantes à différents stades de croissance pour documenter visuellement leur progression.

Analyse des résultats : Une fois que les graines de lentilles ont atteint un stade de croissance suffisant, nous avons analysé les données recueillies. Cela peut inclure la comparaison de la croissance des graines avec et sans l'utilisation des billes composites d'alginate, l'évaluation de l'effet des nutriments ou de l'engrais libérés sur la croissance des lentilles, et l'évaluation de l'efficacité des billes composites en tant que biostimulateur.

II.11.Caractérisation des nanoparticules de ZnO et les billes:

Il existe plusieurs façons de décrire les nanoparticules, et l'une des façons les plus simples et les plus courantes consiste à changer de couleur. Nous parlons des techniques que nous avons utilisées pour décrire les matériaux que nous utilisons.

II .11.1Diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta :

La mesure du potentiel Zeta est une technique utilisée pour déterminer la stabilité des nanoparticules.

➤ principe :

L'analyse du potentiel zêta peut être effectuée avec les instruments Microtrac qui fonctionnent sur la base de la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cette famille de produits se compose d'analyseurs qui fournissent des informations sur la taille des particules et des

surfaces, le potentiel zêta, la concentration et le poids moléculaire en un seul système. ainsi que, en option, de la microrhéologie des solutions de protéines et de polymères Microtrac est un pionnier de l'analyse de la taille des particules et développe des analyseurs DLS depuis plus de 30 ans.

➤ **mode opératoire :**

En utilisant ces techniques appropriées, la charge électrique de la surface des particules et l'évaluation de la concentration des échantillons peuvent être déterminées avec précision dans la plage indiquée entre 10 nm et 3 μm [89]. Déterminez la charge électrique de surface de particules (potentiel Zeta) et ainsi leur stabilité dans un milieu donné.

Dans la technique du potentiel zêta, le potentiel zêta est mesuré par un dispositif laser électro-Doppler. Une petite tension (par exemple, 20 mV) est appliquée entre deux électrodes. Les particules chargées sont attirées par l'électrode chargée opposée à la charge électrique de la particule. Puisque les particules chargées portent une charge électrique, elles sont affectées par la force électrique et se déplacent rapidement. La vitesse de déplacement des particules est mesurée à l'aide d'un laser Doppler électrique.

U_g = mobilité électrophorétique;

ϵ = constante diélectrique ;

ζ = potentiel zêta;

$f(Ka)$ = fonction de Henry;

η = viscosité du milieu;

L'appareil :

Les nanoparticules ont été examinées pour leur taille et leur charge de surface à l'aide d'un analyseur de taille de particules (Malvern, Royaume-Uni) par DLS et potentiel zêta.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) et le potentiel zêta ont été mesurés à l'aide du Malvern Zeta Sizer (ZS 90, États-Unis). Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre Bruker tensor.



Figure II.13: Appareille Zeta Sizer (ZS 90, États-Unis).

II. 11.2. Diffraction des rayons X(DRX) :

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique qui permet l'étude des différentes phases des matériaux et de la structure cristalline des matériaux

Le laboratoire FILAB réalise l'analyse par DRX de vos matériaux .[86]

La diffraction des rayons X (DRX) permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. La technique XRD permet d'obtenir des informations sur la nature cristalline du matériau étudié, qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe, lorsqu'il est appliqué à un milieu cristallin.

➤ Principe :

le principe de technique **DRX** est basé sur la diffraction des rayons X monochromes par les plans atomiques des cristaux de matériaux étudié, Cette étude a pour but de préciser la structure des couches (s'assurer de la formation de ZnO), de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux, les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus en mesurant les angles auxquels un faisceau de rayons X est diffracté par les phases cristallines de l'échantillon. L'équation de BRAGG rapporte la distance entre deux plans hkl (d) et l'angle de diffraction (2θ) comme.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Où :

λ = = représente la longueur d'onde des rayons X utilisée dans l'expérience.

n = un nombre entier connu sous le nom d'ordre de réflexion. Il détermine l'ordre de diffraction des rayons X.

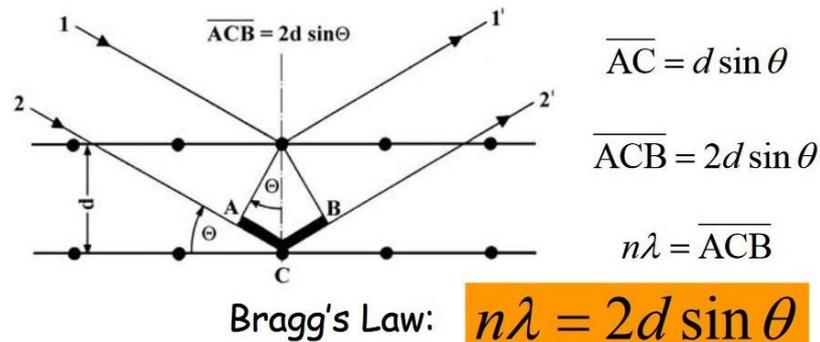


Figure II.14: Illustration de la loi de Bragg

➤ L'appareil :

La structure cristalline des nanoparticules en poudre a été examinée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D2 Phaser SSD 160 (Bruker AXS, Madison, WI). L'instrument équipé du détecteur à scintillation LYNXEYE et d'un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) à une tension de 30 KV et un courant de 10 mA. Les échantillons ont été placés dans un porte-échantillon et scannés sur une plage de 25 à 40 ° avec une taille de pas de 0,0202 ° à 1 s par étape (1733 étapes au total) et tournés à 15 tr / min pour obtenir un diffractogramme moyen des échantillons. Les données recueillies ont été analysées à l'aide de Diffract.Eva V4.2.1 (Bruker AXS, Madison, WI).



Figure II.15: Diffractomètre «Bruker D2»

II .11.3 Microscopie électronique à balayage (MEB):

➤ Principe :

le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) est de sonder une petite surface d'un échantillon en irradiant un fin faisceau d'électrons de quelques nanomètres de diamètre. Le détecteur électronique est allumé de manière synchrone avec le mouvement du faisceau d'électrons pour enregistrer le signal émis.

Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, des électrons secondaires de faible énergie sont générés qui sont accélérés vers le détecteur secondaire. Le détecteur amplifie le signal et le convertit en un signal électrique. Ce signal est enregistré pour chaque point d'impact sur l'échantillon, et l'intensité du signal électrique dépend des propriétés de l'échantillon au point d'impact. Ainsi, une carte d'étude de la zone étudiée par SEM peut être obtenue.

➤Appareillage:

Le MEB utilisé pour analyser nos échantillons est de marque "SU3500" , équipé d'un détecteur de rayons X et d'un dispositif énergétique couplé à l'EDX. Le détecteur peut déterminer la composition chimique de l'échantillon. Les échantillons ont été déposés sur des plots d'aluminium métallisés au carbone.



Figure II.16: Appareille de MEB couplé à l'EDX «SU3500».

II .11.4.Spectrophotométrie UV-Visible:**Principe :**

Cette méthode repose sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui mesure l'absorbance d'une solution pour une longueur d'onde spécifique ou une gamme spécifique de longueurs d'onde. les gammes de longueurs d'onde habituelles étudiées en analyse ultraviolette (UV) sont typiquement comprises entre 200 et 400 nm, et entre 400 et 800 nm pour le rayonnement visible (Vis).

L'appareil :

L'analyse UV-Vis a été fait à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C) dans la plage de 200 à 800 nm.

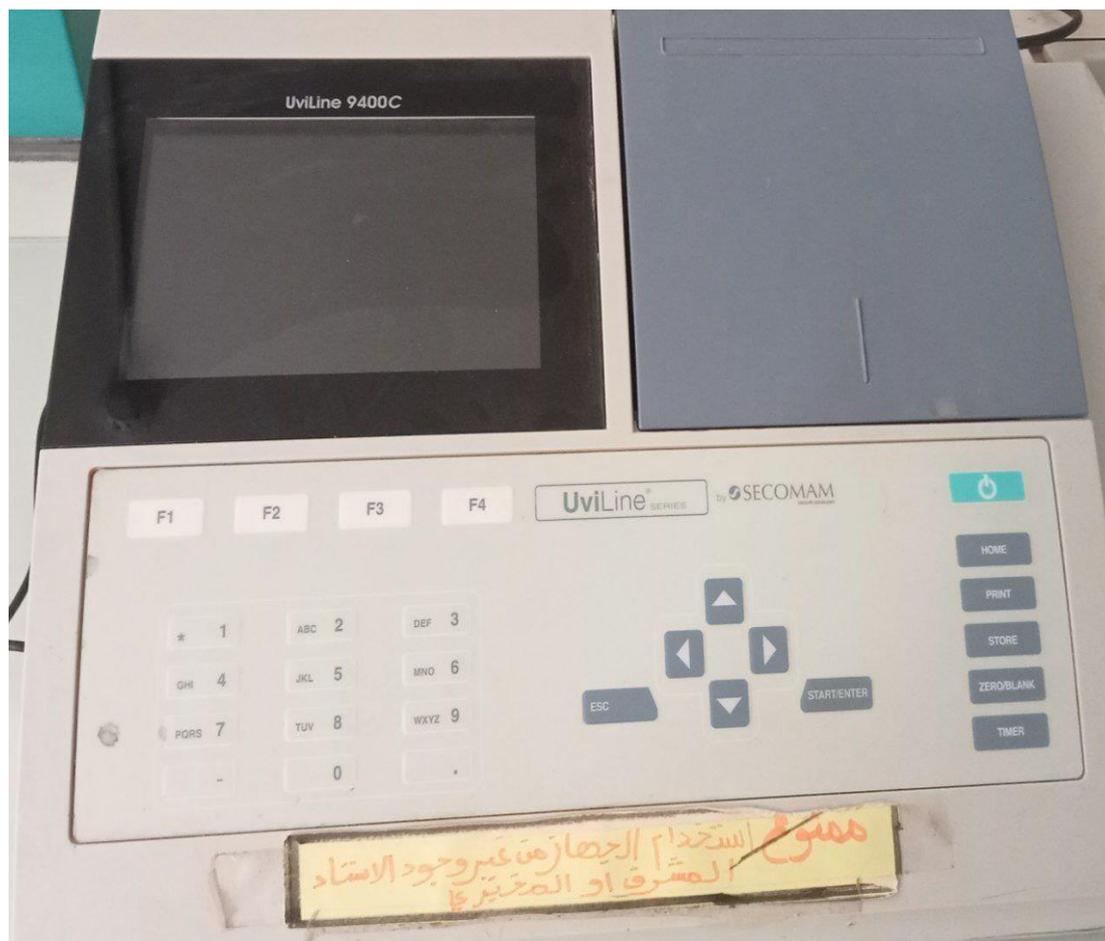


Figure II.17: Appareille -Vis type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C)

CHAPITRE III :
RESULTATS ET
DISCUSSION

III.1. Introduction

Ce chapitre est entièrement consacré à la présentation des résultats d'une biosynthèse et respectueuse de l'environnement de nanoparticules d'oxyde de Zinc utilisant des extraits de plante et les billes d' alginate de sodium /zno/nutriment..

III.2. Les caractérisations des nanoparticules d'oxyde de Zinc :

III.2.1 Analyse de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et du potentiel zêta

Les diamètres hydrodynamiques, les potentiels zêtas de ZnO nanoparticule ont été déterminés par analyse DLS et Zéta seize. L'histogramme de distribution de taille de la DLS a montré que les diamètres hydrodynamiques moyens des nanoparticules de ZnO mesuraient 120 nm (Figure III.1). Les nanoparticules de ZnO ont montré des potentiels zêta de -6,57 mV (Figure 6b). Il est connu qu'une faible charge négative provoque l'agrégation des nanoparticules par répulsion électrostatique et diminue la stabilité des particules [90].

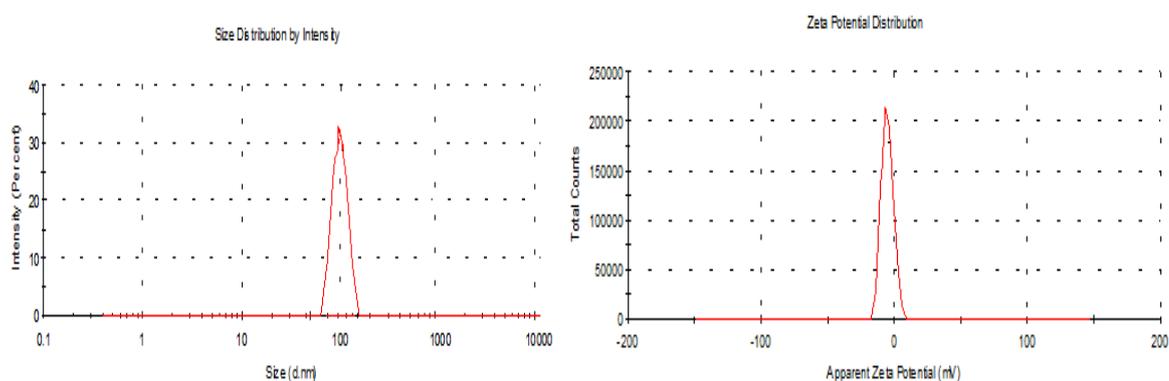


Figure III.1: (a) Distribution de taille des particules des nanoparticules de ZnO synthétisées ; (b) Analyse du potentiel zêta.

Tableau III.1: Les résultats de diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta

T	Z- Size	PdI	ZP	Mob	Cond
°C	d.nm	d.nm	mV	µmcm/Vs	mS/cm
25	96	120	1		
25			-6,51	-0,5109	0,46

III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La structure et la taille des nanoparticules ont été étudiées avec la technologie XRD en utilisant diffraction de type PROTO où le rayonnement X provenant de l'émission de cuivre $K\alpha$, Longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Présente les diagrammes de la diffraction des rayons X des échantillons obtenus.

III.2.2.1 caractérisation de nanoparticule ZnO

Nous remarquons la présence de onze pics correspondant à de figuree01 Les valeurs 2θ de XRD à $31,5^\circ$, $34,2^\circ$, 38° , $47,56^\circ$, 57° , $62,8^\circ$, $65,42^\circ$, 67° , $69,5^\circ$, $71,64^\circ$ et $76,98^\circ$ ont été attribués à (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), et (202)). Tous les pics apparents peuvent être indexés comme étant la structure de la wurtzite hexagonale d'oxyde de zinc (Carte de données JCPDS n°36-1451). Les pics pointus et étroits indiquaient que les NP ZnO biosynthétisées étaient fortement cristallisées. De plus, les NP ZnO étaient exemptes d'impuretés où aucun pic XRD caractéristique autre que les pics d'oxyde de zinc n'a été observé[91-92]), Le meme résultats a été observé dans le travail de article[93].

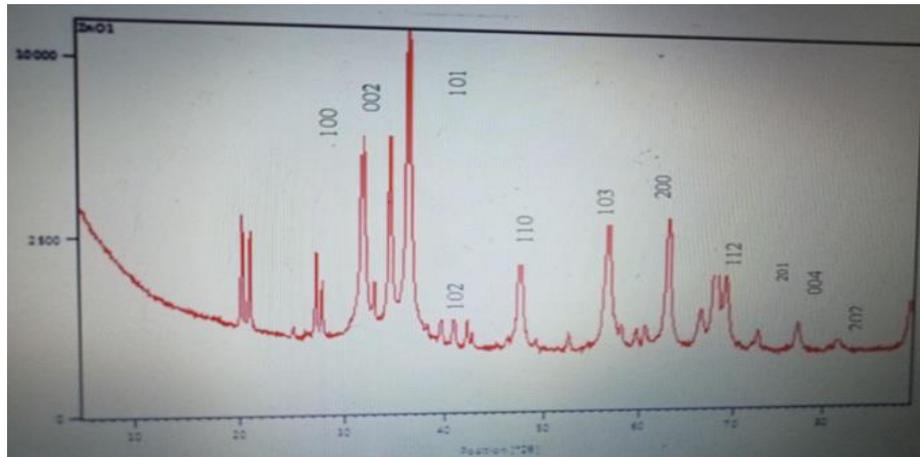


Figure III.2 : Analyse des nanoparticules oxyde zinc synthétisées avec de l'extrait par DRX.

III.2.2.2 caractérisation de DRX les Billes Alginate /ZnO

Le spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour les billes du ZnO, comme précurseur avec concentration $c=0.01M$, nous montre, qu'il y a présence des pics dans les positions 36.10° , $56,43^\circ$, $62,74^\circ$ et $67,77^\circ$ qui correspondent aux plans (101), (110), (103), et (200) de la

structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. On peut déduire de la DRX que le film obtenu est polycristallin avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat (Fig III .3). [94]

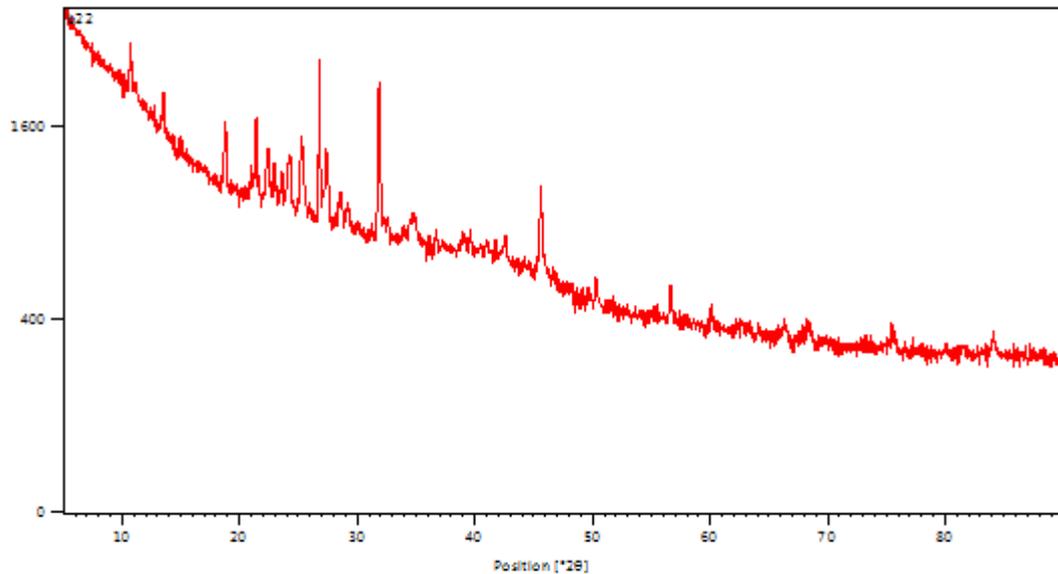


figure III.3 :Analyse de DRX les Billes Alginate /ZnO

III.2.2.3 caractérisation de DRX les Billes Alginate /ZnO/ engrais :

Le spectre de diffraction des rayons X ZnO obtenu, A l'heure actuelle, seuls trois pics de faible intensité ont été détectés. (Figure. III. 4)

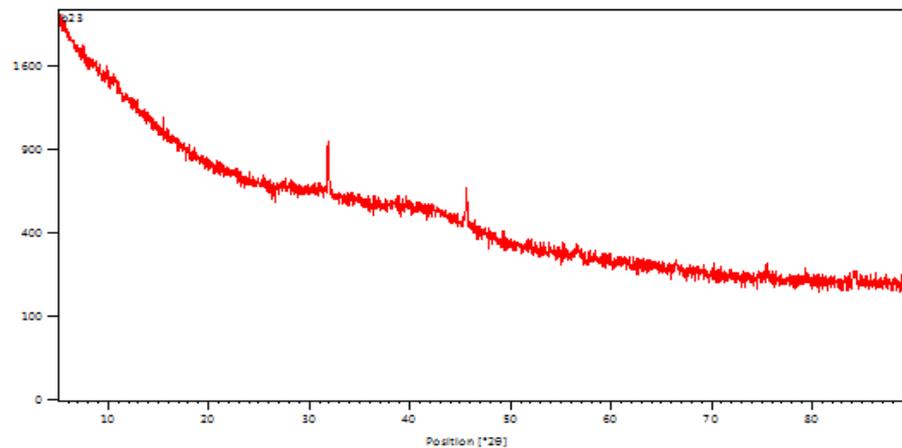


figure III.4: de DRX les Billes Alginate /ZnO/ engrais

III.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB, SEM) :

III.2.3.1. Microscope électronique à balayage de ZnO:

La morphologie de surface des nanoparticules ont été étudiées à l'aide d'une image MEB pour examiner la forme et la taille des nanoparticules synthétisées, comme indiqué à la Figure 1. Les images MEB montrent que les particules de ZnO se sont formées de manière très uniforme sous forme de cubes, et quelques-unes d'entre elles étaient de forme sphérique. Les particules se sont révélées principalement de forme horizontale, ce qui a été confirmé ultérieurement par diffraction des rayons X . D'autre part, La morphologie de surface confirme la formation de nanoparticules sous forme d'agglomérats.

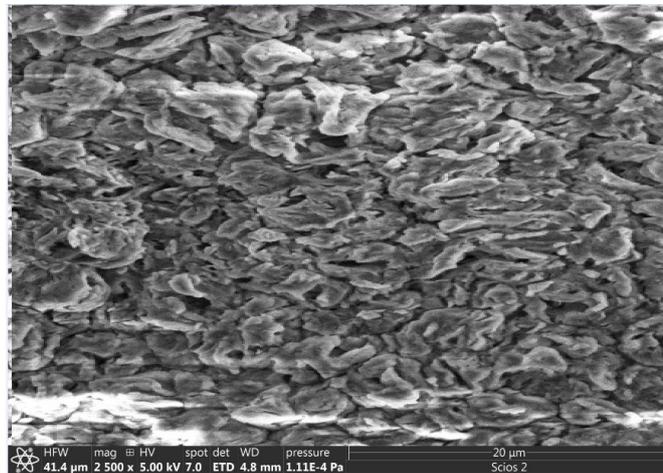


Figure III.5: Images MEB des nanoparticules ZnO

III.2.3. 2Microscope électronique à balayage de ZnO+alginate:

La caractérisation par MEB des nanoparticules d'alginate de nano-ZnO (**Figure 6**) a clairement montré la présence et la dispersion des nanoparticules de ZnO dans toute la matrice. Il a également été observé que ces nanoparticules de ZnO sont légèrement agglomérées et présentes à la surface et intégrées dans la matrice d'alginate.

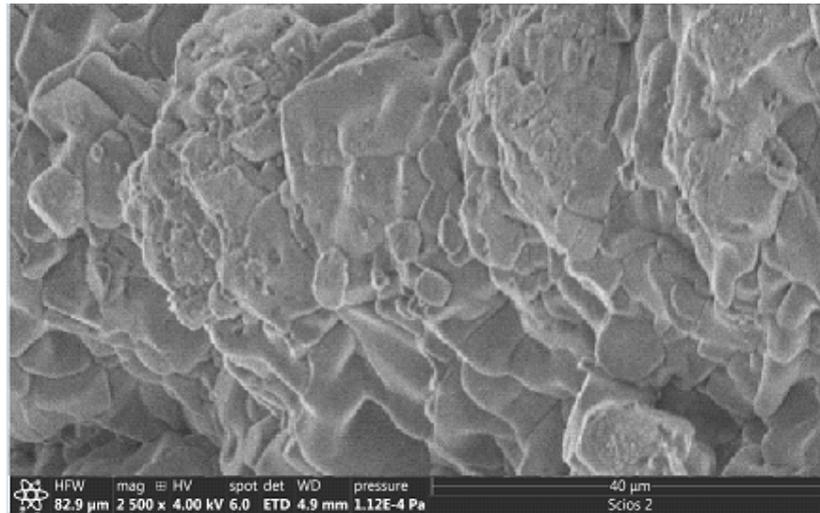


Figure III.6: Images MEB des nanoparticules ZnO+alginate

III.2.3.3. Microscope électronique à balayage de ZnO+alginate+ engrais:

Les images de microscopie électronique à balayage de nos formulations montrent également que les billes obtenues sont de forme cubique (Figure III.7) avec des groupes d'engrais clairement visibles à la surface de la matrice.



Figure III.7: Images MEB des nanoparticules ZnO+alginate+ engrais

III.2.4 Libération de l'engrais Uree à partir les billes alginate:

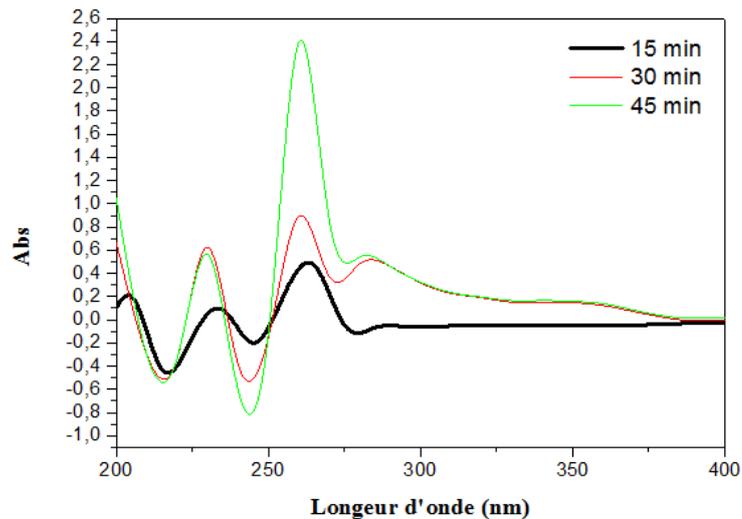


Figure III.8: Profil de libération de l'engrais urée au cours de temps au pH=7.4 (T =30°C, 500 r.p.m)

Afin d'illustrer la libération des molécules de Uree a partir les billes d'alginate, nous présentons les courbes cinétiques correspondantes la suivie de la concentration de l'engrais dans a solution en fonction de temps. Les figures montrent le l'absorbance enregistré par UV visible en fonction du temps.

Dans le cas des billes chargés avec l'engrais, le pourcentage de libération de la molécule dans un milieu à pH de 7,4. En effet, le taux de libération de l'agent augmente avec le temps. Les courbes de libération suivent un profil classique, avec une vitesse de libération élevée au début qui diminue progressivement au fil du temps (la pente de la courbe diminue régulièrement).

Ce profil de libération est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle la diffusion du principe actif à travers les couches de polymère joue un rôle clé dans la cinétique de libération. Lorsque les billes entrent en contact avec le milieu, l'eau pénètre dans le système et dissout les molécules d'urée. Étant donné que ces molécules sont très solubles dans l'eau et que la charge initiale de molécules est relativement faible, on peut s'attendre à ce qu'elles se dissolvent rapidement. Une fois dissoutes, ces molécules bioactives diffusent à travers le polymère d'enrobage vers le milieu de dissolution. Cette dernière étape est souvent la plus lente du point de vue cinétique et peut être déterminante pour la vitesse globale de libération de l'engrais.[95]

III.3.2 Évaluation des effets des billes sur la croissance des grains des lentilles :

Les nano capsules sont une forme de traitement des engrais et des nutriments, où les microéléments, tels que le calcium, le magnésium, le fer, le zinc, sont encapsulés sous forme de nano capsules et ces capsules en polymère, au fil du temps, sont ajoutées et dissoutes dans le sol.

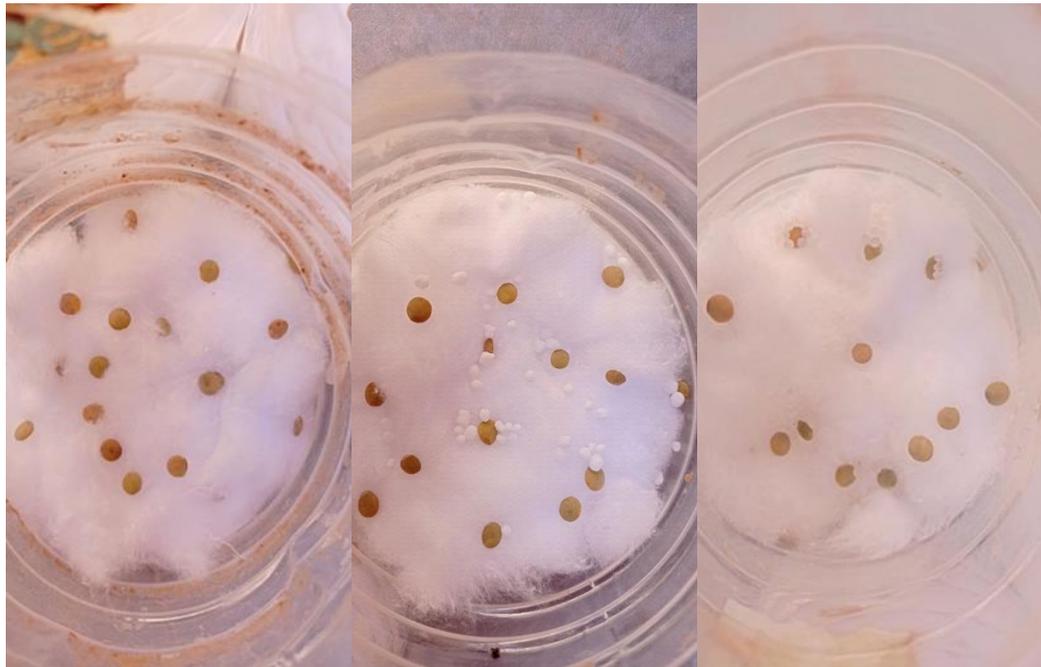
Pour étudier les effets des billes encapsulées avec les nanoparticules de ZnO et nutriment/ZnO sur la croissance et le développement des grains lentilles, ils ont été traités avec différent billes pour chaque traitement. Dans cette étude, nous avons cultivé des graines de lentilles : des granulés d'alginate composite contenant des nutriments ou de l'engrais ont été semés dans des bacs remplis de terreau. Les graines de lentilles ont été réparties uniformément sur la surface du terreau, les plateaux ont été arrosés régulièrement pour maintenir l'humidité du sol et favoriser la libération des nutriments. Après différent temps, la croissance des plants en termes de hauteur a été mesurée. Une augmentation de la hauteur a pu être observée par rapport aux ensembles témoins (Fig. 9).

Une croissance et un développement significativement améliorés ont été observés chez la plante en présence billes alginate/nutriment/ ZnO par rapport aux deux autres espèces.

Dans cette étude, les combinaisons d'encapsulation d'alginate, d'alginate/zinc et d'alginate/zinc/nutriment ont été étudiées. ED-T Alginate formule initiale pour prolonger la stabilité, par rapport aux capsules NANO + ED-T Alginate à une durée plus longue

Lorsqu'elles sont proches des racines de la plante, les liaisons chimiques des capsules dans la paroi polymère sont rompues en raison des acides organiques produits à partir des sécrétions racinaires. Ces sécrétions racinaires sont généralement libérées pour améliorer la nutrition des plantes pendant le processus de croissance des plantes et par lequel les éléments et les nutriments contenus dans les capsules sont activés.

la première jour :



Alginate

Alginate+ZnO

Alginate+ZnO+Nutriment

Après 7 Jours :



Alginate

Alginate+ZnO

Alginate+ZnO+Nutriment

Après 15 Jours :

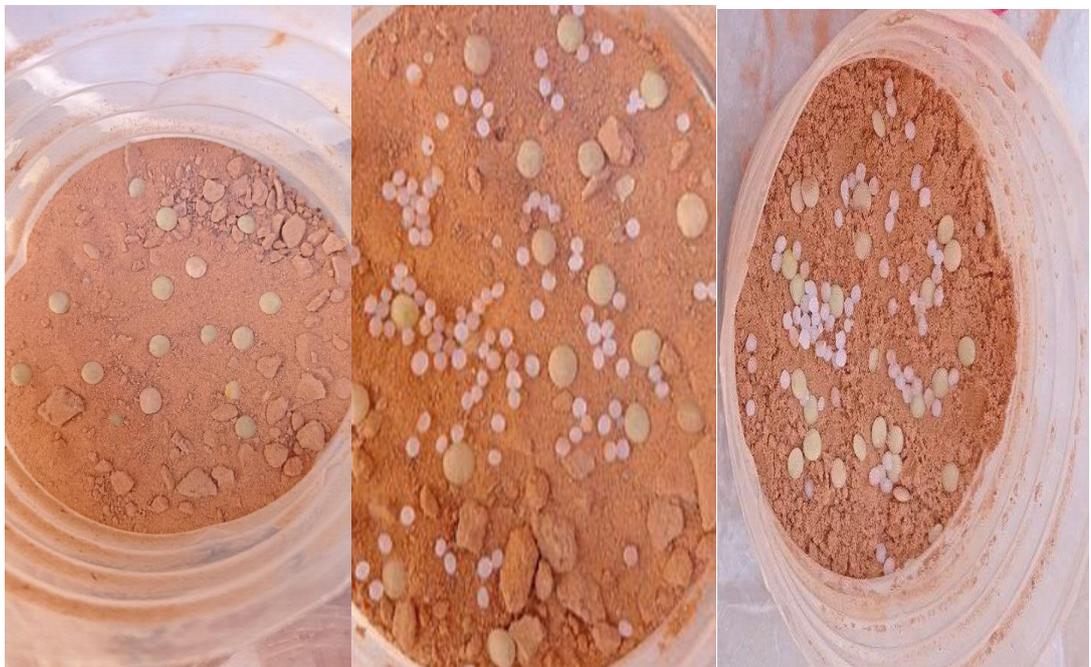


Alginate

Alginate+ZnO

Alginate+ZnO+Nutriments

la première jour :



Alginate

Alginate+ZnO

Alginate+ZnO+Nutriments

Après 07 Jours :

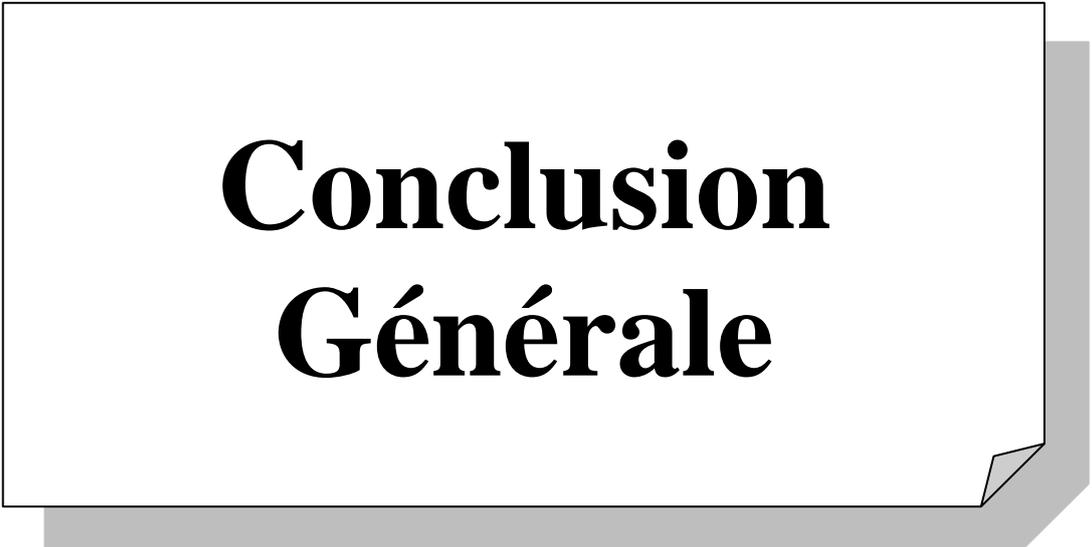


Alginate

Alginate+ZnO+Nutriment

Alginate+ZnO

Figure III.9:photo mobiles culture de granulés dans les graines de lentilles.

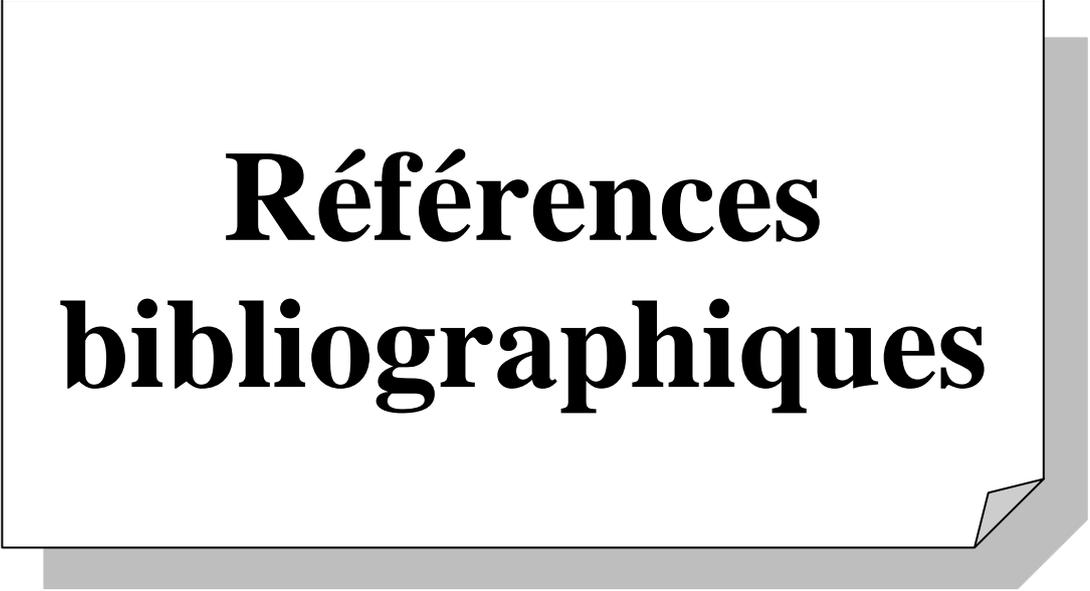


Conclusion Générale

Conclusion générale

Les nanoparticules synthétisées de manière écologique ont un rôle potentiel pour préparer des billes chargées avec des engrais ou bien des nutriments sous forme de nanofertilisants dans le contexte actuel, et ce travail pourrait contribuer au développement futur de nanonutriments pour la croissance et le développement des plantes.

Ainsi, les bioressources du désert du Ghardaia peuvent être efficacement utilisées pour la biosynthèse de nanoparticules et leur utilisation en tant que nanonutriments. La solution colloïdale de nanoparticules d'oxyde de zinc est utilisée comme engrais pour favoriser une croissance rapide et un développement optimal des jeunes arbres. Ce type de nanofertilisant est un nutriment pour les plantes qui va au-delà d'un engrais traditionnel car il fournit non seulement des nutriments à la plante, mais il restaure également le sol pour qu'il reste dans un état organique, sans les effets néfastes des engrais chimiques. L'un des avantages des nanofertilisants est qu'ils peuvent être utilisés en quantités très faibles par rapport aux engrais chimiques. Les nanopoudres peuvent être utilisées avec succès comme engrais et pesticides pour augmenter la productivité des cultures agricoles. Dans le domaine de la croissance des plantes cultivées et du rendement, le rôle des différents types de nanomatériaux s'est progressivement accru. Dans la région désertique, la croissance des plantes est très lente en raison des conditions climatiques rigoureuses. La formulation de nanonutriments utilisant des nanoparticules et leur pulvérisation foliaire sur les jeunes plants en pépinière peut favoriser la croissance et le développement, ainsi que la tolérance au stress des facteurs biotiques et abiotiques des jeunes plants identifiés en pépinière, ce qui pourrait être utilisé dans un package de camouflage militaire (camouflage arboricole).



**Références
bibliographiques**

Références bibliographiques

- [01] P.P.N.V. Kumar, Pammi SVN, P. Kollu et al (2014) Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Boerhaavia diffusa* plant extract and their antimicrobial activity. *Ind Crops Prod* 52:562–566).
- [02] H. Herlekar, S .Barne, R .Kumar (2014) Plant mediated green synthesis of iron nanoparticles. *J Nanoparticles*. doi:10.1155/2014/140614).
- [03] J .Jain, S. Arora, J.M. Rajkumar, S. Khandelwal, K.M ..Pahnihar (2009) Silver nanoparticles in therapeutics: development of an antimicrobial gel formation for topical use. *Mol Pharm* 5:1388–1401).
- [04] M.R. Naderi, A. Abedi (2012) Application of nanotechnology in agriculture and refinement of environment pollutants. *J Nanotechnol* 1:18–26).
- [05] H .Katarzyna, k.Kucharzy, M. Veronica, Fulwider, Anthony Duong, Mark Duffy, Jeff Cafmeyer, Sarah Ducceschi, and Colin Hinton, Assessment of Long-Term Stability of Encapsulated Agricultural Biologicals in Lipid-Coated Alginate Beads; *ACS Agricultural Science & Technology* 2023 3 (5), 389-398 DOI: 10.1021/acsagscitech.2c00273.
- [6] M. Ricaud, O. Witschger, *Les nanomatériaux : définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention*, ED 6050,INRS(2012), p.07
- [7] J. J. Ramsden, « What is nanotechnology? », in *Nanotechnology*, Department of Advanced Materials, Cranfield University, Bedfordshire, UK: Elsevier, p. 1-18,2016.
- [8] H. Gleiter, *Nanostructured Materials : Basic Concepts and Microstructure*, *Acta mater.* 48 (2000) 1-29.
- [09] V. Pokropivny, R. Lohmus, I. Hussainova et A. Pokropivny ; « Introduction to nanomaterials and nanotechnology, University of Tartu Institute of Physics», 2007, page 17,18
- [10]Service de microscopie électronique, « nanoparticules d'or », université de Namur,belgique, 2007.
- [11] Afsset, « Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement », 2006.
- [12]. S. Horikoshi et N. Serpone, « Introduction to Nanoparticles », in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, 1re éd., S. Horikoshi et N. Serpone, Éd. Wiley, 2013, p. 1-24. doi: 10.1002/9783527648122.ch1.

- [13] S.F .Hansen, B.H. Larsen, S.I .Olsen, A.Baun, Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials, *Nanotoxicology*, 2007, 1, 3, 243-250.
- [14] F. Greco et al., « Reprotoxicité des nanoparticules », *Gynécologie Obstétrique Fertil.*, vol. 43, no 1, p. 49-55, janv. 2015, doi: 10.1016/j.gyobfe.2014.11.014.
- [15] G. A. Baker, « Nanoparticles: From Theory to Application Edited by Günter Schmid », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no 47, p. 15632-15633, 2004
- [16] C. Sanchez, G.D. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, Designed hybrid organicinorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater*, 13 (2001) 3061 –3083.
- [17] M.A. Mbacké, « Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des Composites tressés 3d: application à la conception de réservoirs gnv » ,Thèse de Doctorat, l'ecole des mines de paris france,2013.
- [18] B. D. Malhotra. A. Ali, *Nanocomposite Materials: Biomolecular Devices, Nanomaterials for Biosensors, Fundamentals and Applications*, Chapter 5, Micro and Nano Technologies, (2018)145-159.
- [19] S. Pandya, *Nanocomposites and its application-review*, P. University, Researchgate, (2015).
- [20] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 2011 446–459
- [21] - A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites: Part B* 45 2013 308–320
- [22] H. ALTHUES, J. HENLE and S. KASKEL “Functional inorganic nanofillers for transparent polymers” *Chemical Society Reviews*, vol.36 (9), p.1454–1465,2007
- [23]. A. Blumstein ,I. Polymerization of adsorbed monolayers. Preparation of the clay polymer complex. *JOURNAL OF POLYMER science: Part A*, 1965. 3: p. 2653-2664
- R. PALKOVITS, H. ALTHUES, A. RUMPLECKER, B. TESCHE, A. DREIER, U. HOLLE, G. FINK, C.H.CHENG, D.F. SHANTZand S. KASKEL“Polymerization of W/O microemulsions for the preparation of transparent SiO₂/PMMA nanocomposites”*Langmuir*, vol.21(13), p.6048–6053, 2005
- [24] SAJIMOL AUGUSTINE. M Investigations on novel polymer nano composites and bio-compatible manganese doped ZnS nanocrystalsfor photonic and bioimaging applicationsàl'UniversityofScienceandTechnologyCochin-682022,Kerala,India.
- [25] J.M. GLOAGUEN, J-M. LEFEBVRE – AM 5 205: Techniques de l'ingénieur, (2007)
- [26]J.Y. NAM, S.S. RAY, and M. OKAMOTO “Crystallization behavior and morphology

- of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite” *Macromolecules*, vol.36 (19), p.7126–7131, 2003.
- [27] S .Lanone, J. Boczkowski (2010). Les sources de nanoparticules. *Rev .Fr. Allergol.* 50 (3) : 211–213
- [28] D.E. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse de Doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, 2012, pp.5-6
- [29] N. Touka, Thèses doctorat « Dispersion des nanocristaux semi-conducteurs dans des matrices à large bande interdite », université de Constantine 1, 2014, 106 page.
- [30] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à base de SnO₂ particulaire, Université Toulouse III – Paul Sabatier ,2009.
- [31]T. Jacobsson, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticules, 1,2009,58-60optiques Par,” vol. 96, p. 25, 2015..
- [32] R. Messadia, Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation.
Application à la photo dégradation de méthyle orange, mémoire master, Université Badji Mokhtar
Annaba, Algérie, (2020).
- [33] Özgür, Ümit, Daniel Hofstetter, and Hadis Morkoc. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects. *Proceedings of the IEEE* 98.7 (2010): 1255-1268. 2. Young, Sheng-J
- [34] J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. *Inorganic Compounds*, Vol 2, 3^{ème} édition JCPDS (1973)
- [35].Das, Debajyoti, and PraloyMondal. Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *RscAdvances* 4.67 (2014): 35735-35743.
- [36] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349
- [37] H. and Ü. Özgür, « General Properties of ZnO, in *Zinc Oxide* », Morkoç, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-76, (2009)
- [38] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris, (1962).
- [39]International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036- 1451.

- [40] K.Byrappa,, et al, Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. Bulletin of materials science, 2006. **29**(5): p. 433-438
- [41] Y. Igasakiet H. Saito, « The effects of zinc diffusion by on the electrical and optical properties of ZnO: Al films prepared by r.f. reactive sputtering, Thin Solid Films », pp (223-230), vol 199, (1991).
- [42] M. Zitouni, « Elaboration sur wafe si (100) et (111) de couche sensibles de (ZnO) par électrocristallisation en vue d'applicaytion dans les domaines de l'optoelectronique et des capteurs», Thèse de doctorat, Université de Batna (Algérie), (2011)
- [43] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine (Algérie), (2010).
- [44] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, « Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film », Lumin, 122/123,1-1022, (2007)
- [45] T.Wang, Z .Yang, J.Huang, R.Wang, & Z.Zhao, The electrochemical performances of La2O3-doped ZnO in Ni–Zn secondary batteries.ElectrochimicaActa 112 (2013): 104-110
- [47] Y. Sun, G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, Chemical Physics Letters, 396 (2004) 21-26
- [46] R.I. Badran, A. Umarc, S. Al-Heniti, A. Al-Hajryd and T. Al-Harbia, Journal of Alloys and Compounds, 508 (2010) 375–379.
- [48]H. Benelmadjat, élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs, thèse magister, Constantine (2007)
- [49] S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, P. Obrien and R. Ramesh, J. Mater. Chem, 13(2003) 2586.
- [50] A. Naveed UIHaq, A. Nadhman, I. Ullah, G. Mustafa, M. Yasinzai, I. Khan, Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity, Journal of Nanomaterials,(2017) 1–14.
- [51] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, "Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves," Science, vol. 316, pp. 102-105, 2007.
- [53] F.F. Shi, Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization synthesis, structural characterization, properties and applications, Surf. CoatingsTechnol. 82 (1996) 1–15.

- [54] Chabane Fouad, « Contribution à la modélisation de transfert de chaleur lors du remplissage d'un moule », Mémoire de Magister en mécanique, Université de Batna, 2009.
- [55] P. Blackmore and D. Birtwhistle « surface discharges on polymer insulator shed surfaces». IEEE transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 4, april 1997
- [56] N. Karak, “Vegetable oil-based polymers: properties, processing and applications”. Elsevier, United Kingdom, 2012.
- [57] E. Goncalves, INSA de Lyon, tous droits réservés, 2011.
- [58] J.L. Halary, F. Lauprêtre « De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes », Ed Belin, 2007, pp 40.
- [59] N. Jarroux, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. Techniques de l'ingénieur, Traité AM 3580, 2012.
- [60] B. Niekraszewicz, A. Niekraszewicz « The structure of alginate chitin, and chitosan fibres». In: Eichhorn S, Hearle JWS, Jaffe M, Kikutan T. Handbook of Textile Fibre Structure, volume 2: Natural; Regenerated, Inorganic and Specialist Fibers. London: Woodhead Publishing; 2009. p. 266-304
- [61] J. Diane (« les phycocolloïdes » 2007.
- [62] P. Aramwit. Introduction to biomaterials for wound healing. In: Magnus S. Wound Healing Biomaterials. Woodhead Publishing; 2016. p. 3-38.
- [63] P. Abhilash, D. Thomas, Biopolymers for biocomposites and Chemical Sensor Applications. In: Sadasivuni KK, Ponnamma D, Kim J, Cabibihan JJ, Almaadeed MA. Biopolymer Composites in Electronics. Elsevier; 2017. p. 405-435
- [64] Niekraszewicz B, Niekraszewicz A. The structure of alginate chitin, and chitosan fibres. In: Eichhorn S, Hearle JWS, Jaffe M, Kikutan T. Handbook of Textile Fibre Structure, volume 2: Natural; Regenerated, Inorganic and Specialist Fibers. London: Woodhead Publishing; 2009. p. 266-304.
- [65] A. Agarwa, Abbott NL. Polymeric materials for chronic wound and burn dressings. In: Farrar D. Advanced Wound Repair Therapies. Woodhead Publishing; 2011. p. 186-208.
- [66] Z. Zheng, K. Joachim, Biodegradable Polymers. In: Iazna R, Langer R. Principles of Tissue Engineering (Fifth Edition). Academic Press; 2014. p. 317-342.
- [67] Y.L. Kuen, D.J. Mooney. Alginate: Properties and biomedical applications. Progress in Polymer Science 37 (2012) 106–126.

- [68] M. Rinaudo Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. Centre de recherches sur les Macromolécules Végétales (CNRS), affiliated with Joseph Fourier University, (2008).
- [69] G. Ben Messaoud Structuration et contrôle de l'architecture de capsules à cœur liquide à base d'hydrogel d'alginate par association de biopolymères. [Thèse]. Université de Lorraine ;2015.
- [70] M. BOUDERGA, Adsorption du vert malachite par des composite « alginate/bentonite » [mémoire]. Tlemcen : Université Abou Bekr Belkaid ; 2015.
- [71] V. Rocher, J. M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*. 2008, 42(4-5): 1290-1298.
- [72] E. Vincent « Les Alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau », Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1, (2010).
- [73] A. Kerdudo , A. Kerdudo, De O., A. Kerdudo , N.S. Antipolis & C. Directeur, Optimisation de la conservation des cosmétiques : impact de la formulation, recherche de nouveaux conservateurs naturels, encapsulation. Thèse, 2015.
- [74] L. Akdim, 2017; « Comparaison de méthodes d'absorption et d'encapsulation de l'huile essentielle de *Copaifera officinalis* L. en vue d'une application en cosmétique. Travail de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master bioingénieur en Sciences agronomiques. Autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech, 2017 .54p.
- [75] K.G.H .Desai, H.J . Park, Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Techno* 2005, 23: 1361-94.
- [76] J. Richard, J.P .Benoit, 2000. Microencapsulation. *Tech. Ing. J* 2210: 1-20.
- [77] HERNANDEZ, R.M., ORIVE, G., PONCE, S., GASCON, A.R., IGARTUA, M., PEDRAZ, J.L. Study of the in vivo antigenic response of microcapsules elaborated with different alginates. *World Meeting ADRITELF/APGI/APV*, 2002, n°4, p.875-876.
- [78] N. M. Velings et M. M. Mestdagh (1995). *Polymer Gels and Networks* 3(3): 311-330.
- [79] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo (1999). *Biomaterials* 20(15): 1427-1435.
- [80] D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockar et I. W. Marison (2000). *Biotechnology and Bioengineering* 70(1): 41-53.
- [81] M. Safarikova, I. Roy, M. N. Gupta et I. Safarik (2003). *Journal of Biotechnology* 105(3): 255-260.

- [82] <https://jardinage.lemonde.fr/dossier-1782-cresson-alenois.html?fbclid=IwAR2fHJ94gu26vK3UgGka8vLBwBPGUoXQ8RouyWFljewlnsB8UxTLZ7pN99I> 2023/04/26
- [83] Muséum national d'Histoire naturelle [Ed], 2003-2006 : Inventaire national du Patrimoine naturel, site Web : <http://inpn.mnhn.fr>. Document téléchargé le 22 avril 2009.
- [84] P. Jansen, 2007 : PROTA Network Office Europe, Wageningen University, P.O. Box 341, 6700 AH Wageningen, Netherlands.
- [85] H. Karazhiyan, S.M.A. Razavi, G.O. Phillips (2011) Extraction optimization of a hydrocolloid extract from cress seed (*Lepidium sativum*) using response surface methodology. *Food Hydrocolloids*, 25(5): 915- 920.
- [86] En fonction du type d'échantillon, de la version de l'instrument et du type de particules.
- [87] A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [88] V. Kumar et S. K. Yadav, « Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no 2, p. 151-157, 2009, doi: 10.1002/jctb.2023
- [89] E.-H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Thèse de Doctorat, Département de physique, MENTOURI, Constantine, 2012, p. 97
- [90] M. Danaei, M. Dehghankhold, S. Ataei, F. Hasanzadeh Davarani, R. Javanmard, A. Dokhani, S. Khorasani, M.R. Mozafari, Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems. *Pharmaceutics* 2018, 10, 57.].
- [91] F. Bigdeli, A. Morsali, P. Retailleau, Syntheses and characterization of different zinc (II) oxide nano-structures from direct thermal decomposition of 1D coordination polymers. *Polyhedron* 2010, 29, 801–806. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
- [92] A.B. Kashyout, H.M.A. Soliman, H. Shokry Hassan, A.M. Abousehly, Fabrication of ZnO and ZnO: Sb nanoparticles for gas sensor applications. *J. Nanomater.* 2010, 2010, 341841. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
- [93] Ahmed Abdelkhalek, A. Abdulaziz, Al-Askar Green Synthesized ZnO Nanoparticles Mediated by *Mentha Spicata* Extract Induce Plant Systemic Resistance against Tobacco Mosaic Virus (Received: 28 June 2020,)
- [94] AJIRAS is Open access scholarly journal published under Creative Commons licenses CC-BY | [Vol 16 Issues 1-6 \(2023\)](#)
- [95] SEDIRI Khaldia, Elaboration et caractérisation des matériaux polymères naturels

en vue de la libération des substances actives, thèse de doctorat, Université Ain Témouchent -
Belhadj Bouchaib, 2021